LEHRBRIEFE FÜR DAS HOCHSCHULFERNSTUDIUM

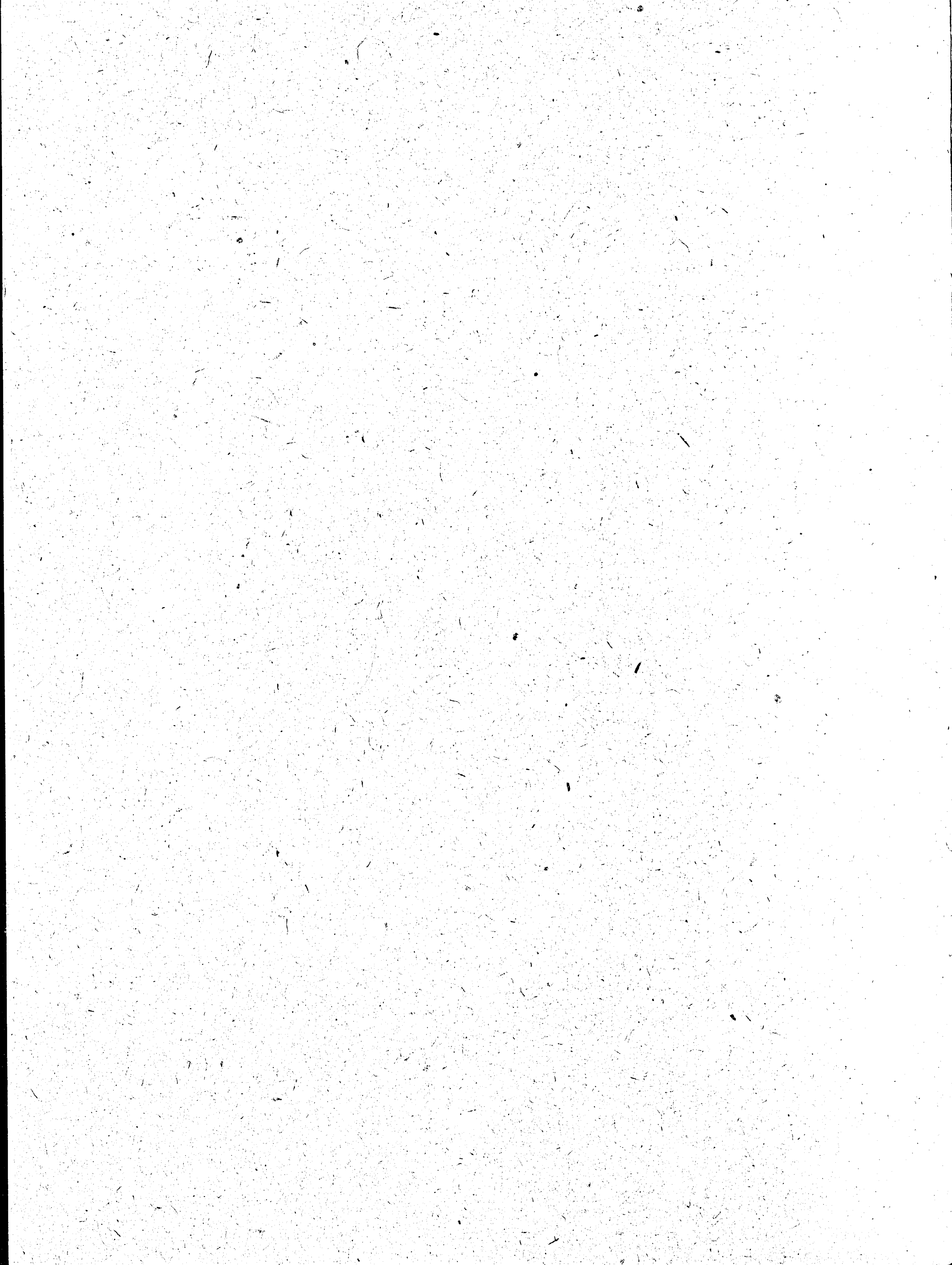
HERAUSGEGEBEN
VON DER ZENTRALSTELLE FÜR DAS HOCHSCHULFERNSTUDIUM
DES MINISTERIUMS FÜR HOCH- UND FACHSCHULWESEN

Physik

11. LEHRBRIEF

Atome, Moleküle

02 1004 11 1



P h y s i k

11. Lehrbrief

Atome, Moleküle

Von Dr. Helmut J u n g
o. Professor an der Technischen Hochschule
"Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg

02 1004 11 1

Druck und buchbinderische Verarbeitung:
Zentralstelle für Lehr- und Organisationsmittel des
Ministeriums für Hoch- und Fachschulwesen, Zwickau
Ag 628/7/88/DDR/1000- ZLO 604/88

Redaktionelle Bearbeitung der Lehrbriefreihe
im Auftrag der Zentralstelle für das Hoch-
schulfernstudium des Ministeriums für Hoch-
und Fachschulwesen
Dr. rer. nat. Wolfgang S c h o l z

2. Ausgabe 4. Auflage

Bestell-Nr. 02 1004 11 1
Verfaßt für die Zentralstelle für das Hochschulfernstudium des Ministeriums für Hoch- und
Fachschulwesen Dresden.
Herausgegeben im Auftrag des Ministeriums für Hoch- und Fachschulwesen der Deutschen
Demokratischen Republik von der Zentralstelle für das Hochschulfernstudium Dresden.

5 EINLEITUNG

Alle Bereiche der Volkswirtschaft werden in wachsendem Maße mit chemischen Sachverhalten konfrontiert, chemische Produkte erobern sich ständig neue und breitere Einsatzbereiche. Die für die Weiterentwicklung der Technik außerordentlich wichtigen Werkstoffwissenschaften werden von der stofflichen Seite heute naturwissenschaftlich begründet, indem sie auf atomare und molekulare Kräfte und elementare Ordnungszustände bzw. Umordnungsvorgänge zurückgeführt werden.

Die Atom- und Molekülphysik liefert hierfür einen wesentlichen Beitrag. Mit Hilfe der von ihr bereitgestellten Rechenmethoden lassen sich die Zustände und Vorgänge in den Atomen und Molekülen wie auch die Kräfte zwischen benachbarten Atomen und Molekülen quantitativ beschreiben.

Da heutige Veröffentlichungen (auch aus dem technischen Schrifttum) sich bei Begründung von Stoffeigenschaften immer stärker der quantenmechanischen Terminologie bedienen, wird hier in deren Denk- und Darstellungsweise eingeführt. Nur von dieser Basis aus können die eingangs genannten Gebiete tief genug verstanden und beherrscht werden.

Der Lehrbrief Welle-Teilchen-Dualismus zeigt im Abschnitt 10.5.1., daß es unmöglich ist, den inneren Aufbau eines Atoms zu beobachten, ohne den Zustand des Atoms dabei grob zu stören. Es wurde dort darauf hingewiesen, daß wir das Verhalten von Atomen nur mit Hilfe von Modellen widerspiegeln können. Die Abschnitte 10.5.2. bis 10.5.4. gaben bereits die Grundlagen für die Aufstellung von Atommodellen und führten bis zur SCHRÖDINGER-Gleichung.

Auf dieser Grundlage bauen die folgenden Kapitel auf.

11.1. Das BOHRsche Atommodell – seine Leistungen und seine Nachteile

11.1.1. [10] Allgemeiner Aufbau des BOHRschen Atommodells (Einelektronensystem)

Um die Frequenzen der elektromagnetischen Strahlung der Atome aus einem Atommodell ableiten zu können, machte N. BOHR 1913 folgende Annahmen:

a) Um den Atomkern bewegen sich die Elektronen beständig auf Kreisbahnen, ähnlich wie die Planeten um die Sonne. Die zur Kreisbewegung notwendige Radialkraft wird durch die COULOMBsche Anziehungskraft zwischen Kern und Elektron geliefert.

Wenn es sich um ein Einelektronensystem handelt, wenn also ein Atom mit Z Protonen im Kern alle Elektronen bis auf eines verloren hat (durch Ionisation), erhält man

$$\frac{Z\ e^2}{4\pi\varepsilon_0\ r^2} = \frac{m\ v^2}{r}\ . \qquad (4/1)$$

Z Kernladungszahl
e Elementarladung
r Abstand Kern – Elektron (Bahnradius)
m Elektronenmasse
v Bahngeschwindigkeit des Elektrons

b) Von allen klassisch möglichen Elektronenbahnen werden nur bestimmte diskrete Bahnen zugelassen. Jeder dieser Bahnen entspricht ein bestimmtes Energieniveau. (Die Berechtigung der Zuordnung einer bestimmten Energie zu einem stationären Zustand des Atoms wird stark gestützt durch die Elektronenstoßversuche von J. FRANCK und G. HERTZ.)

c) Selektive Lichtabsorption tritt dann ein, wenn ein Elektron von einer energetisch niedrigeren Bahn in eine energetisch höhere übergeht. Emission findet entsprechend beim umgekehrten Vorgang statt.

d) Für die bei Emission oder Absorption stattfindenden Energiesprünge (Quantensprünge) gilt die BOHRsche Frequenzbedingung

$$|\Delta W| = |W_{n_i} - W_{n_k}| = h\ f. \tag{5/1}$$

Dabei sind W_{n_i} und W_{n_k} die Energien, die den jeweiligen Kreisbahnen zuzuordnen sind; f ist die Frequenz des emittierten oder absorbierten Photons.

Weiter F 5/1

F 5/1 Die Atome von dampfförmigem Quecksilber können durch Stöße von Elektronen in angeregte Zustände versetzt werden. Hierbei nehmen die Atome die Energie 4,9 Elektronenvolt auf.
Bei der Rückkehr der Atome in den Grundzustand werden Photonen ausgestrahlt.
Welche Wellenlänge haben diese Photonen?

10

A 5/1 Aus der BOHRschen Frequenzbedingung $|\Delta W| = h\ f$ folgt mit $f = \frac{c}{\lambda}$

$$\lambda = \frac{h\ c}{|\Delta W|}\ .$$

Hierbei ist $|\Delta W|$ die beim Stoß übertragene Energie

$|\Delta W| = 4{,}9\ \text{eV} = 4{,}9 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19}\ \text{Ws}$.

Damit findet man die Wellenlänge

$$\lambda = \frac{6{,}63 \cdot 10^{-34}\ \text{Ws}^2 \cdot 3 \cdot 10^{8}\ \text{m}}{4{,}9 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19}\ \text{Ws} \cdot \text{s}}\ ,$$

$$\lambda = 2{,}54 \cdot 10^{-7}\ \text{m} = 254\ \text{nm}\ .$$

Weiter Abschnitt 11.1.2.

11.1.2. [50] Hauptquantenzahl, Schalen

Die Gleichung (4/1) gilt für beliebige Kreisbahnen mit dem Radius r und zugehöriger Geschwindigkeit v. Um die stationären Kreisbahnen auszuwählen, nahm BOHR die Gültigkeit folgender Beziehung an:

$$m\,v\,r = n\frac{h}{2\pi}; \quad n = 1, 2, 3, \ldots \qquad (6/1)$$

Das PLANCKsche Wirkungsquantum h hatte sich ja als bedeutsam für atomare Vorgänge erwiesen. Die linke Seite von Gl. (6/1) ist der Drehimpuls des Elektrons bei seiner Bewegung um den Kern. Gl. (6/1) ist also die Quantenbedingung für den Bahndrehimpuls. Aus Gl. (4/1) mit Gl. (6/1) folgen

$$r_n = \frac{\varepsilon_0\, n^2\, h^2}{\pi\, m\, Z\, e^2} \quad \text{und} \quad v_n = \frac{Z\, e^2}{2\,\varepsilon_0\, n\, h}\,. \qquad (6/2)$$

Da für n in Gleichung (6/1) nur positive ganze Zahlen einzusetzen sind, ergeben sich nur bestimmte zulässige Bahnen und Geschwindigkeiten. Die Bahnen (und, wie sich gleich zeigen wird, die Energien) werden durch die Zahl n quantisiert. n heißt Hauptquantenzahl. Sie bestimmt im BOHRschen Modell den Radius der Kreisbahn des Elektrons, also die "Schale", in der sich das Elektron bewegt. Die Schalen werden durch Großbuchstaben bezeichnet:

n	1	2	3	4	5	6	7
Schale	K	L	M	N	O	P	Q

Die Radien der Bahnen verhalten sich nach Gleichung (6/2) wie

$$r_1 : r_2 : r_3 \ldots = 1^2 : 2^2 : 3^2 \ldots$$

Z = 1 liefert das Modell des H-Atoms. Als Bahnradius für n = 1 ergibt sich dafür

$$r_{1,H} = \frac{\varepsilon_0\, h^2}{\pi\, m\, e^2} = 0{,}53 \cdot 10^{-10}\ \text{m}\,. \qquad (6/3)$$

Das ist der "BOHRsche Radius a_0". Er stimmt sehr gut mit dem aus Messungen nach der kinetischen Gastheorie berechneten Radius des Wasserstoffatoms überein.

Zur Bahngeschwindigkeit ($v_{1,H} \approx 2 \cdot 10^6$ m/s) stellen wir keine besonderen Betrachtungen an, weil für sie keine experimentellen Daten gewonnen werden können (s. Abschnitt 10.5.1.).

Die Gesamtenergie des Elektrons ist die Summe von kinetischer und potentieller Energie. Auf der n-ten Bahn gilt

$$W_n = W_{k,n} + W_{p,n} \,. \tag{7/1}$$

Aus Gleichung (4/1) folgt mit $r = r_n$; $v = v_n$

$$W_{k,n} = \frac{m}{2} v_n^2 = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o} \cdot \frac{Z}{2} \cdot \frac{e^2}{r_n} \,. \tag{7/2}$$

Die potentielle Energie ist (s. Abschnitt 2.8.3.)

$$\boxed{W_{p,n} = - \frac{Z\, e^2}{4\pi\varepsilon_o\, r_n} = - 2W_{k,n}.} \tag{7/3}$$

So ergibt sich als Gesamtenergie auf der n-ten Bahn

$$\boxed{W_n = - W_{k,n} = - \frac{Z\, e^2}{8\pi\varepsilon_o\, r_n} = - \frac{m\, Z^2\, e^4}{8\varepsilon_o^2\, n^2\, h^2}.} \tag{7/4}$$

Beim Übergang von der als energiereicher angenommenen n_i-ten Bahn auf die n_k-te Bahn muß gelten

$$\boxed{W_{n_i} - W_{n_k} = h\, f = h\, c\, \sigma.} \tag{7/5}$$

$\sigma = \frac{1}{\lambda}$ ist die Wellenzahl des hierbei emittierten Photons.

Aus Gl. (7/5) und Gl. (7/4) folgt für die im Spektrum des Atoms auftretenden Wellenzahlen

$$\boxed{\sigma = \frac{W_{n_i} - W_{n_k}}{h\, c} = \underbrace{\frac{m\, e^4}{8\varepsilon_o^2\, h^3\, c}}_{R_\infty} Z^2 \left(\frac{1}{n_k^2} - \frac{1}{n_i^2}\right).} \tag{7/6}$$

Die Gleichung (7/6) stellt einen Zusammenhang zwischen der Lage der Spektrallinien auf der Wellenlängenskala des Spektrographen (Wellenzahl σ) und den Hauptquantenzahlen n_i und n_k her.

Schon an dieser einfachen, nur eine Quantenzahl enthaltenden Gesetzmäßigkeit ist die allgemeine Aussage abzulesen:

Spektren liefern primär Aussagen über energetische Zustände.

Für jedes beliebige Atom besitzt R_∞ ("RYDBERG-Konstante" genannt) den gleichen Wert:

$$R_\infty = 1{,}097373 \cdot 10^7\ \mathrm{m}^{-1}\ .$$

(Auf die Bedeutung des Indexes ∞ wird noch eingegangen.)

Im folgenden soll Gleichung (7/6) speziell auf das Wasserstoffatom angewendet werden. Hierbei ist $Z = 1$ zu setzen, und man erhält

$$\sigma = R_\infty \left(\frac{1}{n_k^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) . \qquad (8/1)$$

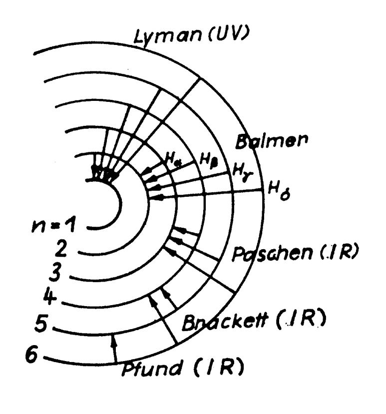
Die Wellenzahlen für die Linien der BALMER-Serie des Wasserstoffspektrums folgen aus dieser Gleichung, wenn $n_k = 2$ und $n_i = 3$, 4, 5, ... gesetzt werden. Damit befindet man sich in Übereinstimmung mit der von BALMER empirisch gewonnenen Serienformel, die bereits in Abschnitt 10.5.3. behandelt worden ist. Das ist als eine überzeugende Bestätigung des BOHRschen Atommodells anzusehen. Allerdings muß R_∞ ersetzt werden durch

$$R_H = 1{,}0967758 \cdot 10^7\ \mathrm{m}^{-1}\ .$$

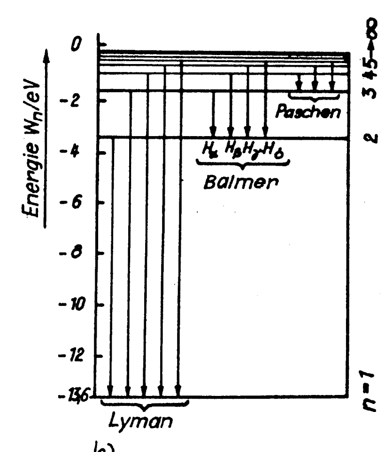
Das wird im nächsten Abschnitt physikalisch begründet.

Auch bei den weiteren Spektralserien, die jeweils von allen Quantensprüngen auf eine bestimmte Endbahn gebildet werden, findet man eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Als Beispiele seien angeführt (Bild 9/1)
die LYMAN-Serie im Ultravioletten mit $n_k = 1$, $n_i = 2, 3, 4, \ldots$,
die PASCHEN-Serie im Infraroten mit $n_k = 3$, $n_i = 4, 5, 6, \ldots$
Die Linien der einzelnen Serien häufen sich mit wachsendem n_i in Übereinstimmung mit dem Experiment. Für $n_i \to \infty$ ergibt sich die Seriengrenze. Aus Gleichung (6/2) ergibt sich, daß dem Grenzübergang $n \to \infty$ der Bahnradius $r \to \infty$, also die Ionisation, zuzuordnen ist.
Abschließend sei noch erwähnt, daß die Größen $\frac{R}{n_i^2}$ bzw. $\frac{R}{n_k^2}$ als Spektralterme bezeichnet werden.

Weiter F 9/1



a)



b)

Bild 9/1

Schema für die Spektralserien des Wasserstoffs

a) Schema in Anlehnung an die Schalenstruktur (Radien nicht maßstäblich) b) Übliches Energieniveauschema

---

F 9/1 Weisen Sie nach, daß in den Serien des Wasserstoffspektrums die Spektrallinien mit wachsendem n_i immer dichter aufeinanderfolgen! Berechnen Sie dazu mit Hilfe von Gl. (8/1) die Differenz der Wellenzahlen benachbarter Linien!

A 9/1 Als Differenz zweier benachbarter Linien, die bei den Quantensprüngen $n_i \to n_k$ und $(n_i + 1) \to n_k$ emittiert werden, erhält man nach Gl. (8/1)

$$\Delta\sigma = R_\infty \left[\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{(n_i + 1)^2}\right] .$$

Die weitere Umformung ergibt

$$\Delta\sigma = R_\infty \frac{2n_i + 1}{n_i^2(n_i + 1)^2} .$$

Hieraus ist abzulesen, daß $\Delta\sigma$ mit wachsendem n_i abnimmt. Insbesondere gilt für $n_i \gg 1$

$$\Delta\sigma = R_\infty \frac{2}{n_i^3} .$$

Die Wellenzahlendifferenz ist in diesem Falle der dritten Potenz von n_i umgekehrt proportional.

Weiter Abschnitt 11.1.3.

11.1.3. [20] Erfolge des BOHRschen Modells, Schwierigkeiten und Verfeinerung durch Berücksichtigung der Mitbewegung des Kerns

Der Erfolg des Vorgehens von BOHR war zunächst durchschlagend:

a) Das BALMERsche Serienspektrum war durch ein Modell darstellbar.

b) Das Modell lieferte auch die Konstante R fast richtig.

c) Für den Atomradius liefert das Modell einen Wert, der mit dem aus Experimenten ermittelten gut übereinstimmt.

d) Durch die entsprechende Wahl von n_k konnten auch die anderen Serien des Wasserstoffspektrums dargestellt werden.

Neben diesen großartigen Erfolgen des BOHRschen Modells ergaben sich jedoch Schwierigkeiten, von denen zwei genannt werden sollen:

a) Ein um den Kern kreisendes Elektron muß nach den Gesetzen der Elektrodynamik strahlen, denn es bewegt sich beschleunigt. Im BOHRschen Modell strahlt es aber nicht, wenn es auf einer stationären Bahn kreist; Strahlung soll nur dann auftreten, wenn das Elektron von einer äußeren Bahn auf eine weiter innen verlaufende springt. Diese Schwierigkeit ist grundsätzlicher Art. Sie haftet dem BOHRschen Modell unabänderlich an und zeigt, daß dieses Modell - wie prinzipiell auch jedes andere (Abschnitt 10.5.2.) - nur zum Teil der Wirklichkeit entspricht.

b) Die RYDBERG-Konstante R_{∞} stimmt nicht genau mit dem experimentell gefundenen Wert überein. Diese Schwierigkeit aber liegt nicht notwendig im Modell, sondern kann durch Verfeinerung behoben werden:

Berücksichtigt man nämlich, daß sich der Kern des Atoms ebenfalls bewegt, daß also Kern und Elektron sich um den gemeinsamen Schwerpunkt bewegen, so muß auch noch die Kernmasse in die Rechnung eingehen.

Es ergibt sich für die RYDBERG-Konstante R der Wert

$$R = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m}{M}} . \qquad (11/1)$$

m Elektronenmasse

M Kernmasse

Damit ist auch die Bedeutung des Indexes ∞ bei R ersichtlich. R_∞ ist die RYDBERG-Konstante für unendlich schweren Kern ($M \rightarrow \infty$). Nach dieser Verfeinerung findet man für Wasserstoff und das einfach ionisierte Helium

$$R_H = 1{,}0967758 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} ,$$
$$R_{He^+} = 1{,}0972226 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} .$$

Nunmehr ist beste Übereinstimmung der RYDBERG-Konstanten in Theorie und Experiment erzielt.

Für das Deuterium (der Kern enthält ein Proton und ein Neutron, folglich ist $M_D \approx 2\ M_H$) ergibt sich

$$R_D = 1{,}0970742 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} .$$

Die Wellenzahlen σ nach Gleichung (7/6) für die D_α- und die H_α-Linie ($Z = 1$; $n_k = 2$; $n_i = 3$) fallen also nicht zusammen, sondern unterscheiden sich um $4{,}14 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Unterschied ermöglichte die Entdeckung des Deuteriums. Damit ist auch der heuristische Wert des Modells bewiesen.

Weiter F 11/1

F 11/1 Welche relative Wellenzahlendifferenz $\frac{\Delta\sigma}{\sigma}$ muß mit einem Spektralapparat noch nachweisbar sein, damit die H_α- und D_α- Linie voneinander getrennt werden können? (Die Wellenlänge der H_α-Linie beträgt 656 Nanometer.)

10

A 11/1 Mit der im Lehrtext angegebenen Differenz $\Delta\sigma = 4{,}14 \text{ cm}^{-1}$ und $\sigma_{H_\alpha} = \frac{1}{\lambda_{H_\alpha}}$ erhält man

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_{H_\alpha}} = \lambda_{H_\alpha}\, \Delta\sigma = 656 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot 414 \text{ m}^{-1} = 2{,}72 \cdot 10^{-4} .$$

Es müssen Unterschiede von etwa 0,03 % der Wellenzahlen (oder Wellenlängen) nachweisbar sein.

Weiter Abschnitt 11.1.4.

11.1.4. 30 Nebenquantenzahl

Die Zentralbewegung der Elektronen um den Kern kann nicht nur auf Kreisen erfolgen, sondern - wie KEPLER dies für die Planeten gefunden hatte - auch auf Ellipsen. Während beim Kreis nur der Radius gequantelt sein kann, erfordert die Ellipse zwei Quantenzahlen: eine (n) für die große Halbachse, eine weitere (k) für die kleine. Wenn k = n ist, sind die Halbachsen einander gleich, die Ellipse wird zum Kreis. n ist also gleichzeitig der Maximalwert für k. k = 0 muß ausgeschlossen werden, weil dann die Ellipse in eine Gerade durch den Kern entarten würde.

Zu jeder Hauptquantenzahl n gehören ein Kreis (k = n) und (n - 1) Ellipsen (k = 1, 2, ... n), Bild 12/1. Statt k wird heute die Nebenquantenzahl l benutzt, wobei l = k - 1 ist.

Bild 12/1
Bahnen für n = 3, k = 1, 2, 3
a) Bahnformen b) Anordnung der Bahnen

Nach SOMMERFELD erhält man beim Einelektronensystem (H, He^+, ...) energetische Unterschiede für Bahnen mit gleichem n, aber unterschiedlichem l, jedoch nur, wenn relativistische Effekte berücksichtigt werden.

Geht man zu Mehrelektronensystemen über, so kann man erwarten, daß die Alkaliatome sich wasserstoffähnlich verhalten werden. Bei ihnen sind mehr oder weniger viele innere Schalen mit Elektronen voll besetzt. Auf der äußeren Schale befindet sich ein einziges Elektron. Dieses ist bei Spektren im sichtbaren Bereich allein für Energieübergänge verantwortlich, man nennt es daher auch "Leuchtelektron". Die Elektronen der inneren Schalen schirmen die Kernladung nach außen ab (vgl. Abschnitt Röntgenspektren). Außerhalb der voll besetzten Schalen wirkt der Kern, als sei er nur einfach geladen. Die Verhältnisse für das Leuchtelektron der Alkaliatome sind denen des Wasserstoffelektrons also ähnlich.

Betrachtet man bei Alkaliatomen eine Ellipsenbahn mit niedriger Nebenquantenzahl l, so "taucht" das Leuchtelektron zeitweise in den Bereich der inneren Schalen ein. Dort fällt ein Teil der von den inneren Elektronen herrührenden abschirmenden Wirkung weg, die Energie des Elektrons auf der Tauchbahn wird verändert: Zu Bahnen unterschiedlicher Nebenquantenzahl gehören unterschiedliche Energien. Die Energiezustände müssen deshalb durch Angabe der Haupt- und Nebenquantenzahlen beschrieben werden. Bei der Darstellung der Energiezustände von Alkaliatomen ist es zweckmäßig, mit vier parallelen Leitern zu arbeiten, die den einzelnen Nebenquantenzahlen zugeordnet sind. Diese werden aus historischen Gründen mit Buchstabensymbolen bezeichnet:

Bild 13/1
Vereinfachtes Energieniveauschema des Natriumatoms

Nebenquantenzahl	0	1	2	3	4
Name des Zustandes	s	p	d	f	g

An den einzelnen Energiestufen werden die Hauptquantenzahlen vermerkt (Bild 13/1).

Weiter F 13/1

F 13/1 Was versteht man unter dem 3p-Zustand eines Elektrons?

A 13/1 Es handelt sich um den Energiezustand mit der Hauptquantenzahl 3 und der Nebenquantenzahl 1.

Weiter Abschnitt 11.1.5.

11.1.5. [5] Spinquantenzahl

Es zeigt sich, daß die durch n und l gegebenen Energieniveaus noch nicht zur Erklärung aller auftretenden Spektrallinien ausreichen. Insbesondere die Dublettstruktur der Linien im Spektrum von Alkaliatomen (zwei eng benachbarte Linien) zwingt zur Hinzunahme einer neuen Vorstellung:
Außer dem Bahndrehimpuls $\vec{L}^{(l)}$, den das Elektron bei seiner Bewegung um den Atomkern besitzt, muß ihm auch noch ein Eigendrehimpuls $\vec{L}^{(s)}$ zugeschrieben werden, der als Spin des Elektrons bezeichnet wird. Der Versuch, den Spin durch eine Eigenrotation des Elektrons zu deuten, war ohne Erfolg. Trotzdem stützt man sich oft auf diese Modellvorstellung.

Atomare Drehimpulse können nach den vorangegangenen Erläuterungen nicht beliebige Werte annehmen, sondern sind gequantelt. Dies gilt auch für den Spin des Elektrons. Es liegt nahe, für den Betrag des Spins in Analogie zu Gl. (6/1) die Quantenbedingung

$$L^{(s)} = \frac{h}{2\pi} s \qquad (14/1)$$

einzuführen. Die auf der rechten Seite dieser Gleichung stehende Größe s wird Spinquantenzahl genannt. Der mit der Erfahrung übereinstimmende Zusammenhang von $L^{(s)}$ mit s wird jedoch durch

$$L^{(s)} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{s(s+1)} \qquad (14/2)$$

gegeben. Der Vergleich mit dem Experiment weist aus, daß die Spinquantenzahl für Elektronen $s = \frac{1}{2}$ zu setzen ist.

Für den Gesamtdrehimpuls des Elektrons folgt

$$\vec{L}^{(j)} = \vec{L}^{(l)} + \vec{L}^{(s)} . \qquad (14/3)$$

Hierbei ist j die innere Quantenzahl.

11.1.6. [20] Magnetisches Bahn- und Eigenmoment des Elektrons

Das um den Atomkern laufende Elektron ist als elektrischer Strom (Kreisstrom bei Kreisbahn) zu betrachten. Ein solcher Strom erzeugt ein magnetisches Feld. Der Bahnbewegung des Elektrons muß ein magnetisches Moment $\vec{m}^{(1)}$ zugeordnet werden (s. Abschnitt 8.4.3.). Der Index l weist darauf hin, daß dieses Moment von der Bahnform und damit von der Nebenquantenzahl l abhängt. Als elementare Grundgröße ergibt sich in diesem Zusammenhang – hier ohne Ableitung angegeben – das BOHRsche Magneton μ_B:

$$\mu_B = \frac{e\,h}{4\pi m} = 9{,}273 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{J} \cdot \mathrm{T}^{-1} \ . \qquad (15/1)$$

(e und m sind Ladung bzw. Ruhmasse des Elektrons. Die Einheit Joule/Tesla wird weiter unten begründet.)

Das Elektron erzeugt bei seinem Umlauf auf der Grundbahn des Wasserstoffatoms das magnetische Moment $|\vec{m}| = \mu_0 \mu_B$. Die Größe μ_0 ist die magnetische Feldkonstante.

Das mit dem Spin verknüpfte magnetische Eigenmoment des Elektrons unterscheidet sich nur geringfügig von $|\vec{m}| = \mu_0 \mu_B$.

Zeigt eine Magnetnadel nach Norden, so hat sie eine minimale potentielle Energie. Dreht man sie aus dieser Richtung heraus, muß man eine Arbeit aufwenden. Die potentielle Energie der Magnetnadel im Feld nimmt dabei zu gemäß

$$W_{magn} = -\vec{m}\cdot\vec{H} = -\vec{m}\cdot\frac{\vec{B}}{\mu_0} \ . \qquad (15/2)$$

Auf den Beweis dieser Beziehung wird verzichtet. Mit der neu eingeführten Größe $\vec{\mu} = \frac{\vec{m}}{\mu_0}$ lautet dieser Zusammenhang:

$$W_{magn} = -\vec{\mu}\cdot\vec{B} \ . \qquad (15/3)$$

Während sich für $\vec{m}$ die Einheit Vs · m ergibt, ist für $\vec{\mu}$ aus Gl. (15/3) die Einheit Joule/Tesla (J/T) abzuleiten.

Weiter F 15/1

F 15/1 Wie hängt die potentielle Energie eines magnetischen Dipols im homogenen Magnetfeld von dem Winkel φ ab, den das magnetische Moment mit der Feldrichtung bildet?

A 15/1 Aus Gl. (15/3) folgt $W_{magn} = -|\vec{m}|\ H \cos\varphi = -\mu\ B \cos\varphi$.

Weiter Abschnitt 11.1.7.

11.1.7. [30] Richtungsquantelung

Es liegt nahe, auch die potentielle Energie der atomaren magnetischen Momente in einem äußeren Magnetfeld zu quantisieren. Dazu wird gefordert, daß als Koordinaten $L_z^{(l)}$ des Bahndrehimpulses für die Feldrichtung (z-Richtung) nur ganzzahlige Vielfache von $\frac{h}{2\pi}$ auftreten dürfen. Es sei $l = 3$. Wir ordnen dem Elektron in diesem Falle einen Bahndrehimpuls mit dem Betrag $3 \frac{h}{2\pi}$ zu.

Bild 16/1 zeigt, daß $(2l + 1 = 7)$ Einstellungen des Bahndrehimpulses im äußeren Feld möglich sind, denn gerade so viele geben die geforderten Koordinaten für die Feldrichtung. Die Einstellungen des Bahndrehimpulses und damit auch des zugehörigen magnetischen Moments werden durch die <u>magnetische Quantenzahl</u> m_l beschrieben. Im obigen Beispiel kann m_l die Werte

$-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ annehmen.

Bild 16/1
Richtungsquantelung

Der Spin des Elektrons hat nur zwei Möglichkeiten der Einstellung zum Feld: parallel und antiparallel. Das wird experimentell durch den STERN-GERLACH-Versuch nachgewiesen. Eine enge Beziehung besteht auch zum ZEEMAN-Effekt (s. Abschnitt 11.4.3.).

Zu den $(2l + 1)$ Projektionen des Bahndrehimpulses, die in Bild 16/1 dargestellt wurden, sind daher noch die beiden möglichen Spinprojektionen hinzuzunehmen. Man geht sinngemäß wie bei der Richtungsquantelung des Bahndrehimpulses vor und beschreibt die Einstellung des Spins durch die magnetische Quantenzahl m_s. Mit der Spinquantenzahl $s = \frac{1}{2}$ erhält man für die beiden Einstellungen des Spins im äußeren Feld $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

Während für den Bahndrehimpuls allein $(2l + 1)$ Einstellungsmöglichkeiten vorhanden sind, gibt es für Bahndrehimpuls und Spin zusammen

$$N = 2(2l + 1) \qquad (16/1)$$

Möglichkeiten.

Diese Richtungsquantelung, die zu neuen Energieniveaus führt, tritt dann auf, wenn das Atom sich in einem (von außen aufgeprägten oder von einem Nachbarn herrührenden) Magnetfeld befindet. In der Tat beobachtet man das Aufspalten einzelner Spektrallinien in mehrere, wenn sich das emittierende (oder absorbierende) Atom in einem Magnetfeld befindet (ZEEMAN-Effekt, Abschnitt 11.4.3.). Auf eine weitere Folgerung wird in Abschnitt 11.2.5. eingegangen.

Diese Modellvorstellungen sollen aber hier nicht weiter verfolgt werden, da sich neben anderen folgende Mängel ergeben:

1. Die quantitativen Verhältnisse werden nur näherungsweise richtig wiedergegeben.

2. Nach der Ableitung (Gl. (6/1)) gehört zur Hauptquantenzahl n in jedem Falle ein Drehimpuls. Die Erfahrung zeigt aber, daß der Gesamtdrehimpuls nur durch die Quantenzahlen l und s bestimmt wird (Gl. (14/3)).

3. Im BOHR-SOMMERFELD-Modell weichen die s-Bahnen ($l = 0$) besonders stark von der Kreisform ab. Experimente weisen aber nach, daß die s-Zustände mit einer besonders großen Symmetrie, nämlich Kugelsymmetrie, verbunden sind.

4. Manche Atome ordnen sich unter bestimmten Winkeln zu Molekülen (gerichtete Valenzen). Das kann nicht aus dem BOHR-SOMMERFELD-Modell abgeleitet werden. Dieses Modell macht nur Aussagen über die radiale Ordnung der Elektronen (Abstand r), nicht aber über Richtungen, in denen die Elektronen bevorzugt anzutreffen sind. Man verwendet hierbei Winkel ϑ und φ wie etwa zur Richtungsangabe von Sternen.

Es zeigt sich, daß das wellenmechanische Modell (Abschnitt 11.2.) hier weiterführt. Es gibt auch für die Nebenquantenzahl l eine bessere Begründung und liefert genaue quantitative Werte. Außerdem haben hier Zustände mit $l = 0$ den Drehimpuls Null.

Weiter F 19/1

11.2. Das Atommodell der Wellenmechanik

11.2.1. [10] Grundgedanken dieses Modells

Der Lehrbrief Welle-Teilchen-Dualismus gibt im Abschnitt 10.5.4. bereits die Grundlagen für ein mathematisches Modell des Atoms.

Dort ist gezeigt, daß der Dualismus Welle-Teilchen ein Einbeziehen der Welleneigenschaften der Elektronen in das Atommodell erfordert. Die allgemeine Wellengleichung wurde für die Darstellung atomarer Systeme spezialisiert, indem die DE-BROGLIE-Beziehung $\lambda = \frac{h}{m\,v}$ eingearbeitet wurde. Das Ergebnis war die zeitfreie SCHRÖDINGER-Differentialgleichung

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(W - W_p)\,\psi = 0\ . \qquad (18/1)$$

Δ ist der LAPLACE-Operator. Wenn ein kartesisches Koordinatensystem verwendet wird, gilt $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$.

Nach Abschnitt 10.5.4. ist $\psi(x,y,z)$ der örtliche Anteil der Wellenfunktion $\psi(x,y,z,t)$. Es wurde $\psi(x,y,z,t) = \psi(x,y,z) \cdot \cos \omega t$ gesetzt. Außerdem wurde bereits erklärt, daß $dw = |\psi|^2 \cdot dV$ die Wahrscheinlichkeit dafür ist, das Elektron im Volumenelement dV anzutreffen. Dieser Zusammenhang wird in Abschnitt 11.2.4. noch eingehender behandelt.

Von einer physikalisch vernünftigen Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung muß man unter anderem verlangen, daß ψ endlich, stetig und eindeutig ist sowie im Unendlichen verschwindet.

Im Lehrbrief 10 ist in Aufgabe F 25/1 nachgewiesen, daß für eines der möglichen Wellenbilder $2\pi r\, m\, v = n\, h$ sein muß. Das aber stimmt genau mit der Quantenbedingung Gleichung (6/1) überein. Die Gleichung (6/1) resultiert also ohne Zusatzannahmen allein aus der Eindeutigkeitsbedingung der Wellenfunktion. Die Art der Berechnung in der erwähnten Aufgabe F 25/1 des Lehrbriefs 10 zeigt, daß das Wellenbild als stehende Welle aufgefaßt werden kann, daß also die Wellenlaufrichtungen im Drehsinn des Uhrzeigers

und entgegengesetzt gleichberechtigt sind. Jeder dieser beiden Wellen kann nach der DE-BROGLIE-Beziehung ein Impuls und damit auch ein Drehimpuls zugeordnet werden. Beide Drehimpulse heben einander wegen ihrer entgegengesetzten Orientierung auf, wenn die Nebenquantenzahl $l = 0$ ist. Damit haben die s-Zustände im wellenmechanischen Modell, übereinstimmend mit der Erfahrung, den Drehimpuls Null.

Die folgenden Darlegungen beziehen sich ausschließlich auf die räumlichen Aspekte der Lösung. (Hierbei spielt auch die Beschränkung auf die spezielle Form der angesetzten Zeitfunktion - und damit auf stationäre Lösungen - keine Rolle.)

F 19/1 Wieviel verschiedene Energieniveaus kann ein Elektron mit der Hauptquantenzahl $n = 3$ einnehmen, wenn es sich in einem äußeren Magnetfeld befindet?

10

A 19/1 Für $n = 3$ kann die Nebenquantenzahl l die Werte 0, 1, 2 annehmen. Mit der Gleichung (16/1) für die Anzahl der Orientierungsmöglichkeiten findet man:

Nebenquantenzahl	Anzahl der Orientierungen
0	2
1	6
2	10
	18

Es gibt 18 Energieniveaus mit der Hauptquantenzahl 3.

Weiter Abschnitt 11.2.

11.2.2. Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung

Genau wie die Wellengleichungen der Elastomechanik oder der Elektrodynamik wird auch die SCHRÖDINGER-Gleichung nach Vorgabe der Randbedingungen durch bestimmte Funktionen gelöst. Diese Lösungen ψ nennen wir "Eigenfunktionen". Dieses Vorgehen soll zunächst an einem besonders einfachen Beispiel erläutert werden.

11.2.2.1. [30] Energiezustände eines gebundenen Elektrons

Wir betrachten ein Elektron, das zwischen zwei parallelen Wänden an den Stellen $x = 0$ und $x = l$ eingeschlossen ist (Bild 20/1). Wenn das Verhalten des Elektrons mit der SCHRÖDINGER-Gleichung beschrieben werden soll, muß zunächst die Ortsabhängigkeit der potentiellen Energie bekannt sein. Wir nehmen an, daß zwischen den Wänden $W_p = 0$ gilt und an den Wänden sowie außerhalb dieses "eindimensionalen Kastens" $W_p \to \infty$ geht. Auf diese Weise wird gesichert, daß das Teilchen den Kasten nicht verlassen kann. An den Wänden und außerhalb des Kastens ist deshalb $\psi = 0$. Die Wellengleichung lautet für den Bereich zwischen den beiden Wänden:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} W \psi = 0 \,. \qquad (20/1)$$

Sie kann durch den Ansatz

$$\psi = \psi_m \sin k x \qquad (20/2)$$

gelöst werden. Wegen der oben formulierten Randbedingungen muß aber gefordert werden, daß ψ an den Stellen $x = 0$ und $x = l$ verschwindet. Das führt zur Bedingung für k:

Bild 20/1

$$k\, l = n\, \pi \qquad (n = 1, 2, 3, \ldots) \,. \qquad (20/3)$$

Durch die hierin enthaltene Quantenzahl n werden zunächst die Eigenfunktionen

$$\psi = \psi_m \sin \frac{\pi n}{l} x \qquad (20/4)$$

bestimmt. Wenn die Eigenfunktionen in die SCHRÖDINGER-Gleichung für den eindimensionalen Fall

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (W - W_p) \psi = 0 \qquad (20/5)$$

eingesetzt werden, erhält man

$$-\frac{\pi^2 n^2}{l^2}\,\psi_m \sin\left(\frac{\pi n}{l}x\right) + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\,W\,\psi_m \sin\left(\frac{\pi n}{l}x\right) = 0 \,. \qquad (21/1)$$

Indem diese Gleichung beiderseits durch die Sinusfunktion dividiert und anschließend umgeformt wird, gewinnt man die Eigenwerte der Energie

$$W_n = \frac{h^2}{8m\,l^2}\,n^2 \,. \qquad (21/2)$$

Das Elektron kann zwischen den beiden Wänden nur die durch Gl. (21/2) bestimmten diskreten Energieniveaus einnehmen. Aus der SCHRÖDINGER-Gleichung und den Randbedingungen folgen also zwangsläufig die Energiezustände gebundener Elektronen. Entsprechende Überlegungen werden im folgenden Abschnitt für das Atom durchgeführt.

Weiter F 21/1

F 21/1 Stellen Sie die Eigenfunktionen (Gl. (20/4)) für $n = 1, 2, 3, \ldots$ in einem x-ψ-Diagramm dar!

A 21/1 Die Funktion $\psi = \psi_m \sin \frac{\pi n}{l} x$ hat im Intervall $0 \leqq x \leqq l$ die Nullstellen

$x_{o,m} = m\,\frac{l}{n}$ $(m = 0, 1, \ldots, n)$.

Damit erhält man die in Bild 21/1 dargestellten Kurven. Man erkennt die Analogie zu den Eigenschwingungen einer Saite (s. Abschnitt 9.3.3.).

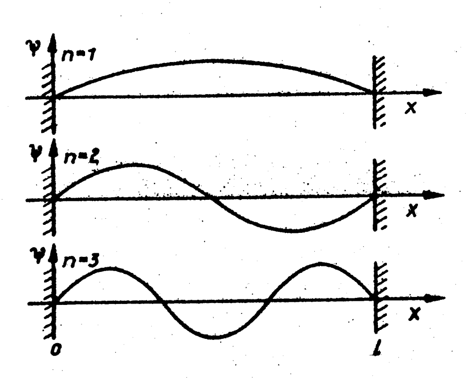


Bild 21/1

Weiter Abschnitt 11.2.2.2.

11.2.2.2. [20] Das Wasserstoffatom

Bei den elastischen Körpern beschrieben die Lösungen der Wellengleichung besondere Schwingungsformen, und die Nullstellen ordneten sich zu radialen und azimutalen Knotenlinien für die Schwingungsamplituden. (Beispiel: CHLADNIsche Klangfiguren, Lbf. 9, Bild 41/1). Bei den Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung für ein Atom gilt eine vom Prinzip her ähnliche räumliche Ordnung.

Diese Lösungen werden dann am einfachsten und übersichtlichsten, wenn räumliche Polarkoordinaten (Kugelkoordinaten, Bild 22/1) eingeführt werden, wobei der Ursprung des Koordinatensystems in den Atomkern gelegt ist. Die Differentialgleichung (18/1) bleibt erhalten, der LAPLACE-Operator besitzt in Kugelkoordinaten allerdings eine spezielle Form, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.

Für das Wasserstoffatom kann der Wert von W_p sofort angegeben werden, denn W_p ergibt sich hier allein aus der elektrostatischen Wechselwirkung des Elektrons mit dem Kern (s. Abschnitt 2.8.3.) zu

$$W_{p,\text{H-Atom}} = -\frac{1}{4\pi\,\varepsilon_0}\cdot\frac{e^2}{r}\,.$$

(Das Minuszeichen drückt aus, daß Kern und Elektron einander anziehen.)

Die Lösungen sind Funktionen von r, ϑ und φ. Es ergeben sich bei der erwähnten Forderung der Eindeutigkeit diskrete Lösungen für $\psi(r, \vartheta, \varphi)$. Diese diskreten Lösungen werden durch die Quantenzahlen n, l und m_l bestimmt.

Die räumliche Form der ψ-Funktion hängt von der jeweiligen Kombination dieser Quantenzahlen ab. Außerdem muß auch hier noch die Spinquantenzahl s hinzugenommen werden. Damit wird die Quantenzahl m_l zur Quantenzahl m vervollständigt. Bildliche Darstellungen mehrerer

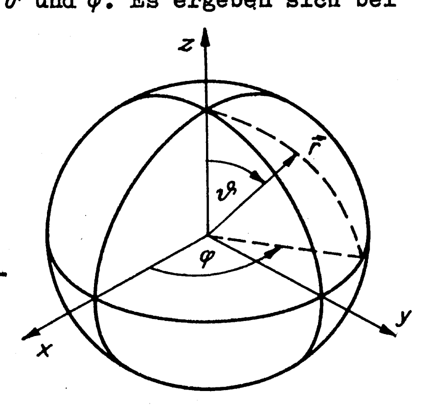


Bild 22/1
Kugelkoordinaten

ψ-Funktionen werden im folgenden Abschnitt gegeben. Zuvor soll aber noch auf zwei wichtige Ergebnisse hingewiesen werden.

1. Die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung liefert für die r- und ϑ-Abhängigkeit stehende Wellen, für die φ-Abhängigkeit dagegen fortschreitende Wellen, wenn $m_l \neq 0$. Wie schon am Ende von Abschnitt 11.2.1. erwähnt, können stehende Wellen als Überlagerung zweier Wellen gleicher Amplitude, aber entgegengesetzter Ausbreitungsgeschwindigkeit aufgefaßt werden. Die von den beiden gegeneinanderlaufenden (fortschreitenden) Wellen mitgeführten Impulse (s. Abschnitt 10.3.1.) heben einander auf. Ist aber $m_l \neq 0$, existiert also eine fortschreitende Welle, so ist auch ein Impuls vorhanden und in bezug auf den Kern ein konstanter Drehimpuls. Mit ihm verbunden ist nach Abschnitt 11.1.6. ein magnetisches Moment. Auch im wellenmechanischen Bild treten also ein Drehimpuls und ein magnetisches Moment auf. Für einen festen Wert von l kann m_l die (2l + 1) Werte -l, -l + 1, ... , -1, 0, +1, ... l - 1, l annehmen. Dies entspricht ganz dem in Abschnitt 11.1.7. besprochenen Verhalten bei der Richtungsquantelung.

2. Sehr wichtig ist, daß die Quantenzahlen in den Formeln des wellenmechanischen Modells in der Form l(l + 1), s(s + 1) usw. auftreten. In Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt sich für den durch die Nebenquantenzahl l bestimmten Drehimpuls $\vec{L}^{(l)}$

$$L^{(l)} = \frac{h}{2\pi}\sqrt{l(l + 1)}\ ,$$

   für den mit dem Spin verbundenen Drehimpuls $\vec{L}^{(s)}$

$$L^{(s)} = \frac{h}{2\pi}\sqrt{s(s + 1)}\ .$$

11.2.3. [20] Bildliche Darstellung der Quantenzustände

Im Lehrbrief 10 und im Abschnitt 11.2.2. dieses Lehrbriefes wurde zur Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung der Produktansatz eines rein räumlichen und eines rein zeitlichen Anteils benutzt. Es erweist sich als zweckmäßig, noch einen Schritt weiterzugehen und den rein räumlichen Anteil in einen r-abhängigen Teil und eine

nur von ϑ und φ abhängige Funktion aufzuspalten. Dies wird durch den Produktansatz

$$\psi = \psi_1(r) \cdot \psi_2(\vartheta, \varphi)$$

erreicht. Bild 24/1 gibt die Verläufe der Funktion ψ_1 für unterschiedliche Werte von n und l wieder. Man erkennt, daß wie bei Eigenschwingungen elastischer Platten jeweils positive und negative Bereiche aufeinander folgen.

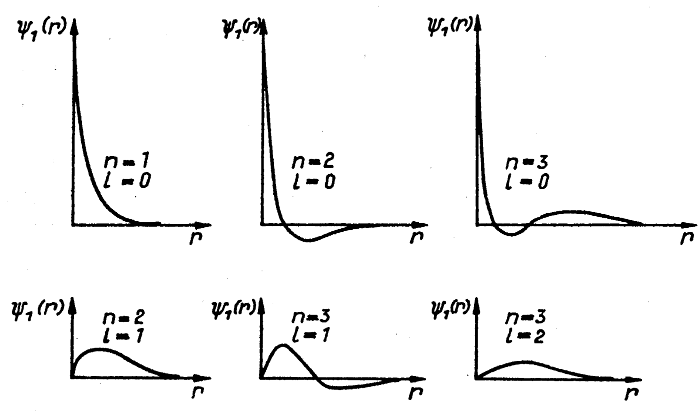


Bild 24/1
Radialer Anteil der Wellenfunktion des Wasserstoffatoms

Zum Verständnis der gerichteten Valenzen besonders wichtig ist die Winkelabhängigkeit der ψ-Werte; sie ist in der Funktion ψ_2 enthalten und im Bild 25/1 wiedergegeben. Dabei ist folgende Erläuterung nötig: Die dargestellten Oberflächen stellen nicht den gesamten Funktionsverlauf von $\psi_2(\vartheta, \varphi)$ dar, sondern geben Maßstabsfaktoren für die verschiedenen Raumrichtungen an: Die p_x-Funktion besitzt nach der Zeichnung längs der y- und der z-Achse den Maßstabsfaktor Null, die Funktion $\psi_2(\vartheta, \varphi)$ ist daher dort ebenfalls Null, dagegen besitzt sie in Richtung der x-Achse ihren Maximalwert. (Eine analoge Darstellung wird z. B. für die Richtcharakteristik von Antennen verwendet.)

Aus den einzelnen Darstellungen in Bild 25/1 ist abzulesen, daß der Wert von l einen bestimmenden Einfluß auf die Form der Funktion $\psi_2(\vartheta, \varphi)$ besitzt. Ebenso **beeinflußt m die Form; dies** soll aber hier nicht weiter behandelt werden.

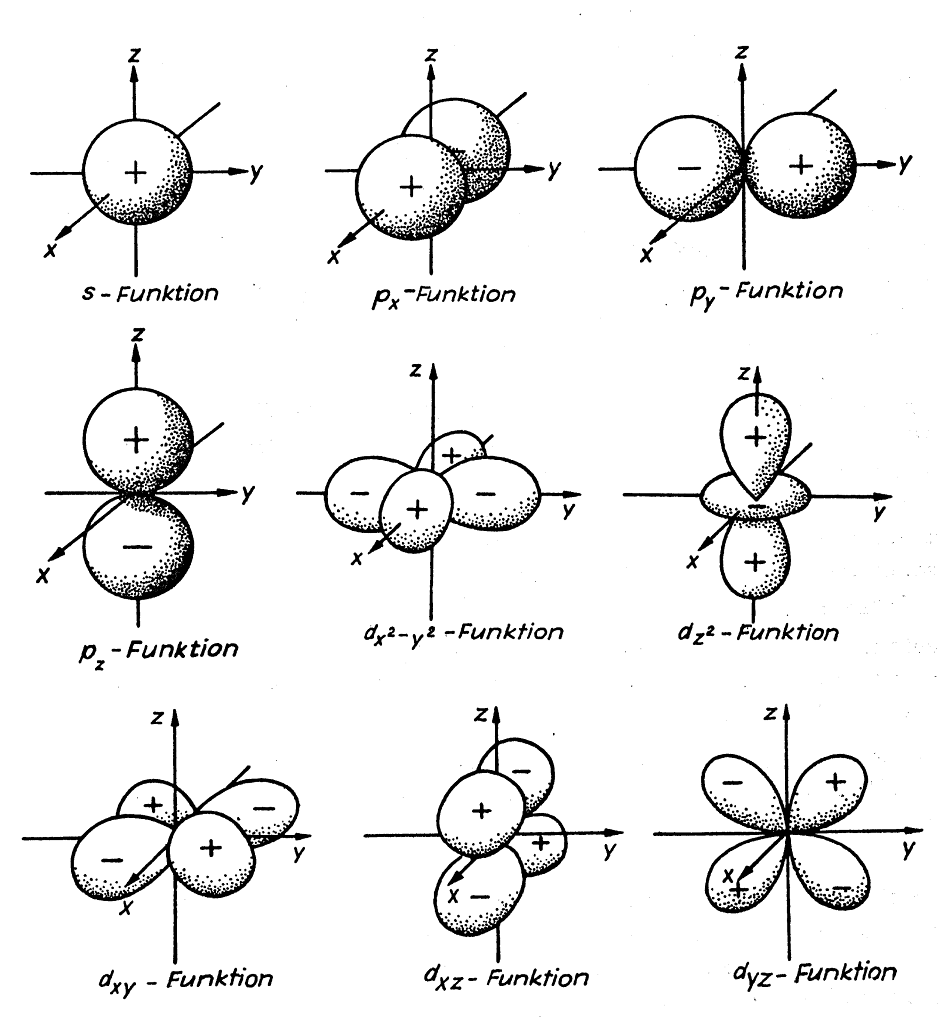


Bild 25/1
Winkelabhängigkeit der Werte ψ_2 beim Einelektronensystem
(das äußere Magnetfeld habe die z-Richtung)
Die eingetragenen Vorzeichen betreffen die Wellenfunktion in den einzelnen Bereichen.

11.2.4. [20] Zur physikalischen Bedeutung der Wellenfunktion

Die Wellenfunktion $\psi(x,y,z)$ (oder $\psi(r,\vartheta,\varphi)$) besitzt keine anschauliche Bedeutung, sie ist eine Rechengröße.

$$|\psi(x,y,z)|^2 \, dx \, dy \, dz = dw \qquad (26/1)$$

gibt die Wahrscheinlichkeit dw dafür an, ein Elektron im quaderförmigen Volumenelement mit den Kantenlängen dx, dy, dz um den Punkt (x,y,z) anzutreffen. Man bezeichnet daher $|\psi(x,y,z)|^2 = \frac{dw}{dV}$ mit dV = dx dy dz auch als <u>Wahrscheinlichkeitsdichte</u>. Im Bild 26/1 sind für einige Quantenzustände die zugehörigen Wahrscheinlichkeitsdichten aufgetragen. Wir erkennen die Kugelsymmetrie der Zustände mit $l = 0$ (s-Zustände). Für die s-Zustände ist die Wellenfunktion ψ nur vom Abstand r vom Kern abhängig, folglich ist auch $|\psi|^2 = f(r)$. Im BOHRschen, von SOMMERFELD verfeinerten Modell sind die Bahnen für $l = 0$ stark gestreckte Ellipsen. Der experimentelle Befund wird nicht durch das BOHRsche, sondern durch das wellenmechanische Modell richtig widergespiegelt.

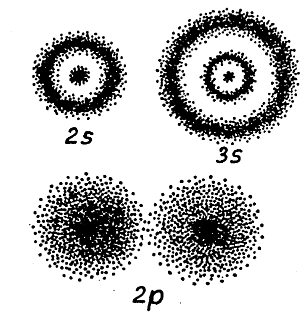


Bild 26/1
Wahrscheinlichkeitsdichte

Weiter sehen wir die nicht mehr kugelsymmetrische Form für den p-Zustand ($l = 1$) als Beispiel für die Abweichung aller Zustände mit $l > 0$ von der Kugelsymmetrie.

Die kugelsymmetrischen Wahrscheinlichkeitsdichten (s-Zustände) $|\psi(r)|^2$ (Bild 27/1) sind für $r = 0$ von Null verschieden. (Siehe auch Bild 24/1.)

Dennoch ist die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron in einem Volumenelement am Ort des Kerns anzutreffen, Null. Wie zu Beginn dieses Abschnittes bereits erwähnt, ergibt sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit als Produkt von Wahrscheinlichkeitsdichte und Volumen des betrachteten Bereichs.

Wir fragen nach der Aufenthaltswahrscheinlichkeit dw des Elektrons in einem Abstandsbereich von r bis r + dr vom Kern. Dieser

Abstandsbereich bestimmt das Volumen dV einer Kugelschale, in der das Elektron dann anzutreffen sein muß. Es ist hier

$$dV = 4\pi r^2 dr .$$

Als Aufenthaltswahrscheinlichkeit dw für ein Elektron im Abstand r vom Kern in einer Kugelschale der Dicke dr ergibt sich daher:

$$dw = |\psi(r)|^2 4\pi r^2 dr .$$

Bild 27/1 zeigt, daß $|\psi(r)|^2 4\pi r^2$ für Wasserstoff ein Maximum besitzt, wenn r = Radius der 1. BOHRschen Bahn (Gl. (6/3)) ist. Das Elektron hält sich also mit überwiegender Wahrscheinlichkeit in einem Abstand auf, den auch die Bahn der BOHRschen Theorie besitzt. Diese sich aus dem wellenmechanischen Modell ergebenden Aufenthaltsbereiche nennt man Orbitale. Sie übernehmen die Rolle der Bahnen des BOHRschen Modells.

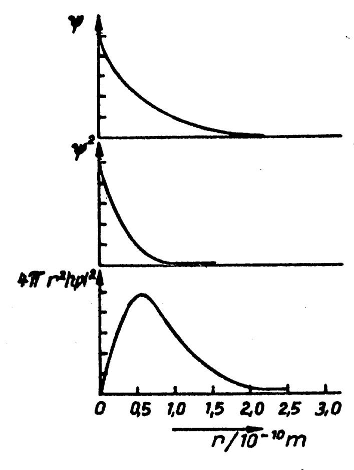


Bild 27/1
Die Wellenfunktion ψ, ihr Quadrat und die radiale Wahrscheinlichkeitsverteilung $4\pi r^2 \cdot |\psi|^2$ für das H-Atom im Zustand n = 1, l = 0
Die Ordinatenmaßstäbe sind unterschiedlich.

11.2.5. [10] Vergleich des BOHRschen und des wellenmechanischen Atommodells

Das wellenmechanische Atommodell ist dem BOHRschen weit überlegen. Es liefert auch die Grundlagen für die quantitative Behandlung der Verbindung von Atomen untereinander. Das Begriffssystem der Wellenmechanik wird daher heute fast ausschließlich verwendet. Nur in Sonderfällen benutzt man das BOHRsche Modell, wenn nämlich die Darstellung einfacher ist und zu ausreichend genauen Ergebnissen führt.

Die Gedankengänge der wellenmechanischen Darstellung werden vielen ungewohnt sein. Erfahrungsgemäß wird es zunächst als etwas unheimlich empfunden, mit der Wellenfunktion ψ zu arbeiten, der keine unmittelbare physikalische Bedeutung zukommt. Viele beklagen die mathematische Abstraktheit des Modells als einen Verlust an Anschaulichkeit.

Wir vergegenwärtigen uns: Das Ziel war, ein Funktionsmodell zu finden, welches die Verhaltensweise von Atomen richtig widerspiegelt. Es zeigte sich, daß das Beziehungsgefüge (die Struktur) des wellenmechanischen Modells offensichtlich besser geeignet ist, das reale Verhalten widerzuspiegeln als das BOHRsche. Die Aussagen des wellenmechanischen Modells stimmen einwandfrei mit der realen Verhaltensweise des Atoms überein. Es zeigt sich hier ganz deutlich, daß ein Wachsen des Abstraktionsgrades keinesfalls prinzipiell einen Verlust an Realität zur Folge hat. In unserem Fall besitzt das wellenmechanische Modell einen viel größeren Bereich richtiger Aussagen als das von BOHR-SOMMERFELD. Es hat daher einen höheren Grad an Realität als das BOHR-SOMMERFELD-Modell!

Die quantenmechanische Behandlung des Atoms kann auch mit der Matrizenmethode nach HEISENBERG erfolgen. Sie ist der wellenmechanischen Methode nach SCHRÖDINGER mathematisch äquivalent. Wir gehen nicht weiter auf die Methode von HEISENBERG ein.

11.2.6. [20] PAULI-Prinzip, Periodensystem der Elemente

Bisher sind ausschließlich Einelektronensysteme betrachtet worden. Atome mit mehreren Elektronen lassen sich nach den gleichen Prinzipien wie Einelektronensysteme behandeln. Die mathematischen Schwierigkeiten wachsen dabei aber stark an, so daß exakte analytische Lösungen und auch genaue numerische Lösungen nicht mehr möglich sind. Zur Vereinfachung kann man die Wechselwirkung der Elektronen untereinander vernachlässigen und erhält auf dieser Grundlage eine ähnliche Vielfalt von Wellenfunktionen wie beim Wasserstoffatom.

PAULI erkannte aus den Spektren, daß ein durch eine Wellenfunktion ψ gekennzeichneter Quantenzustand nicht durch beliebig viele, sondern nur durch maximal zwei Elektronen besetzt werden darf. Die beiden Elektronen müssen dabei einander entgegengesetzte Spins haben.
Dieses PAULIsche Ausschließungsprinzip stellt eine zusätzliche Bedingung, die weder aus dem BOHRschen noch aus dem wellenmechanischen Modell hergeleitet werden kann.

Man kann das PAULI-Prinzip auch in der Form aussprechen, daß in jedem durch die vier Quantenzahlen n, l, m_l und m_s bestimmten Quantenzustand eines Atoms sich jeweils nur ein Elektron befinden darf. Damit kommt man für jedes Atom zu einer bestimmten Anordnung der Elektronen in Schalen und Unterschalen. Die folgende Übersicht zeigt die vollständige Besetzung der K- und L-Schale sowie den vorläufigen Abschluß der M-Schale.

Schale	K	L		M		
Hauptquantenzahl n	1	2		3		
Nebenquantenzahl l	0	0	1	0	1	2
Symbol des Zustandes	1s	2s	2p	3s	3p	3d
Maximal mögliche Elektronenzahl 2(2l + 1)	2	2	6	2	6	10
Edelgas mit dieser Elektronenbesetzung	He					
	Ne					
	Ar					

Damit wird die Periodizität im System der Elemente verständlich. Zu bemerken wäre lediglich, daß im Aufbau der Elemente scheinbar gewisse Unregelmäßigkeiten dadurch vorkommen, daß manchmal eine höhere Schale schon besetzt wird (z. B. N-Schale), ehe die niedere Schale (z. B. M-Schale) vollendet ist (Übergangselemente). Dies hat rein energetische Gründe. Diese Zusammenhänge sind besonders für die Chemie wichtig und werden dort ausführlich behandelt. Hier nur noch eine ergänzende Bemerkung.
Die Quantenzahlen für atomare Mehrelektronensysteme werden mit Großbuchstaben gekennzeichnet: Während für den "Bahn"- (im wellenmechanischen Modell besser: "Orbital")-Drehimpuls eines Elektrons die Quantenzahl l benutzt wird, verwendet man für die Summe der Orbitaldrehimpulse aller Elektronen eines Mehrelektronensystems die Quantenzahl L. Entsprechend wird für die Summe aller Spindrehimpulse der Buchstabe S gewählt usw.

Weiter F 31/1

11.3. Aufbau und Bindungskräfte der Moleküle

11.3.1. 40 Bindungskräfte als Austauschkräfte

Wie bereits früher bemerkt worden war, ist eine erfolgreiche Deutung von Art, Größe und Richtung der zur Molekülbildung führenden Kräfte im Rahmen der besprochenen Atommodelle sicherlich nicht von der BOHRschen Vorstellung her, sondern nur auf quantenmechanischer Basis zu erwarten. Die Gedankengänge über den Molekülbau werden daher - aufbauend auf dem Abschnitt 11.2. - auf wellenmechanischer Grundlage entwickelt, und zwar im wesentlichen aus dem räumlichen Verlauf der Wellenfunktionen.
Als einfachstes neutrales Molekül betrachten wir das Wasserstoffmolekül (Bild 30/1). Die beiden Protonen A und B mögen sich im gegenseitigen Abstand r_{AB} befinden. Wie in Bild 30/1 durch gestrichelte Linien angedeutet, möge in einem bestimmten Zeitpunkt das Elektron 1 zum Kern A gehören. Läßt man zunächst den Einfluß des Kerns B und des Elektrons 2 unberücksichtigt, gelte für das Elektron am Kern A die

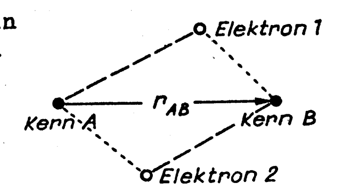


Bild 30/1
Skizze zur Wechselwirkung zweier H-Atome

F 31/1 Zu den verschiedenen Bedeutungen des Buchstabens s (Einelektronensystem):

a) Was meint man, wenn man vom s-Zustand eines Atoms spricht?

b) Welche Aussage ist in der Formulierung $s = \frac{1}{2}$ enthalten?

5

A 31/1 a) Alle Zustände, bei denen die Nebenquantenzahl $l = 0$ ist, sind s-Zustände. (Sie sind kugelsymmetrisch, der Drehimpuls ist Null.)

b) $s = \frac{1}{2}$ ist eine Aussage über die Größe der Spinquantenzahl.

Weiter F 31/2

F 31/2 a) Was meint man, wenn man von einem p-Elektron spricht?

b) Wieviele p-Elektronen gibt es in jeder Schale eines Atoms höchstens?

5

A 31/2 a) Alle Elektronen, für die die Nebenquantenzahl $l = 1$ beträgt, heißen p-Elektronen.

b) Es gibt (unter Einrechnung der beiden Spineinstellungen) stets $2(2l + 1)$ Möglichkeiten. Bei $l = 1$ also $2(2 + 1) = 6$.

Weiter Abschnitt 11.3.

Wellenfunktion $\psi_A(1)$. In völlig analoger Weise gilt für das Elektron am Kern B die Wellenfunktion $\psi_B(2)$.

Eine Wechselwirkung zwischen den beiden Atomen kann durch den folgenden Prozeß gedeutet werden. Elektronen sind nicht unterscheidbar, d. h., man kann sie untereinander austauschen. Beachtet man dies, so muß auch ein Austausch der beiden Elektronen zwischen den beiden Atomen erwartet werden. Jedes der beiden Elektronen hält sich während eines Zeitintervalls bei jeweils einem der beiden Protonen, zeitweise aber auch beim anderen auf. Es ist daher, im Zeitmittel gesehen, an beide Protonen gebunden. Dies ist in Bild 30/1 durch punktierte Zusatzlinien angedeutet. Da gestrichelte und punktierte Linien in Bild 30/1 Bindungen symbolisieren, kann aus der Anschauung erwartet werden, daß infolge des zu solchem Verhalten führenden Austauschprozesses a) durch Vermittlung der Elektronen auch eine Bindung zwischen den Atomen auftritt und daß b) diese Elektronen, die die Bindung vermitteln, bevorzugt im Raum zwischen den beiden Protonen anzutreffen sein werden.

Wenn die Elektronen die Bindung durch Austausch vermitteln sollen, muß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe beider Kerne gleichzeitig groß sein. Dies ist die Grundlage für die oben geäußerte Erwartung b. Benutzen wir die in Bild 25/1 dargestellten Funktionsbilder, so können wir sagen: In all den Raumbereichen, in denen die ψ-Funktionen zweier benachbarter H-Atome einander überlappen, ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der beiden Elektronen groß, die Austauschwechselwirkung ist groß, wir erwarten eine Molekülbildung. Hierfür sind aber noch die energetischen Verhältnisse zu berücksichtigen.

In recht umständlicher Rechnung ist die Wechselwirkungsenergie zweier Wasserstoffatome als Funktion des Kernabstands r_{AB} berechnet worden. Die Wechselwirkung hat den Charakter einer potentiellen Energie. Je nach Spinorientierung ergeben sich W_{sym} und W_{anti} (Bild 33/1). (Der Rechnung liegt die Kombination der Wellenfunktionen $\psi_A(1)$, $\psi_B(2)$, $\psi_B(1)$, $\psi_A(2)$ zugrunde, "Methode der Linearkombination der Atom-Orbitale.)

W_{sym} durchläuft ein Minimum, wenn r_{AB} etwa das 1,5fache des Radius der ersten BOHRschen Bahn beträgt. Nur W_{sym} führt (Bereich negativer Werte potentieller Energie) zur Anziehung. Der Ruheabstand r_{AB} ist gleich 1,5 r_o.

W_{anti} bringt Abstoßung. Berücksichtigt man noch den Spin, so ergibt sich folgendes. Wenn die Elektronenspins der beiden H-Atome einander entgegengerichtet sind, tritt chemische Bindung auf. Bei Parallelstellung der Spins resultiert Abstoßung.

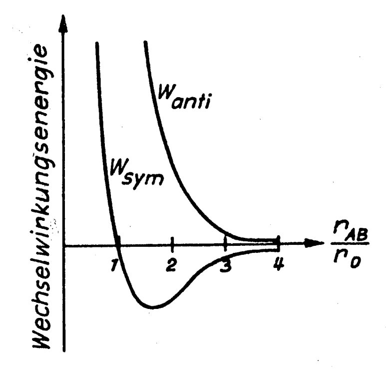


Bild 33/1
Verlauf der Wechselwirkungsenergie zweier H-Atome in Abhängigkeit vom gegenseitigen Abstand r_{AB} (r_o = BOHRscher Radius)

Die wellenmechanische Behandlung des Austauschs, nämlich die Linearkombination der atomaren Wellenfunktionen, erweist sich damit als hervorragend geeignet, die Bindung im Wasserstoffmolekül darzustellen.

Die Wechselwirkung ist, - wie in den Bemerkungen zu Bild 33/1 bereits erwähnt, abhängig vom Vorzeichen der Wellenfunktionen. Im folgenden Abschnitt ist das Zusammenwirken der ψ-Funktionen in bezug auf die Bindung durch einige Abbildungen erläutert.

Zuvor sollen aus dem Abstandsverhalten der Wechselwirkungsenergie noch die Konsequenzen für den Verlauf der Kräfte gezogen werden. Wir berücksichtigen dabei, daß die Wechselwirkungsenergie den Charakter einer potentiellen Energie hat.

Weil sich das System im Gleichgewicht so einstellt, daß die potentielle Energie minimal wird, ist (Bild 34/1a) r_R der Ruheabstand zwischen den beiden Protonen im H_2-Molekül - wir lassen thermische Schwingungen einmal außer acht.

Weil $W_p = -\int F_r \, dr$ und damit

$F_r = -\frac{dW_p}{dr}$ ist, ergibt sich für den Kraftverlauf die in Bild 34/1 gezeichnete Kurve. Im Punkt $r_{AB} = r_R$ ist die Kraft Null. Werden die Atome auf einen Abstand $r > r_R$ voneinander entfernt, so entsteht eine rücktreibende Kraft ($F_r < 0$). Bei Annäherung der Atome auf $r < r_R$ finden wir dagegen Abstoßung. Der Potentialverlauf (Bild 34/1a) kann in der Umgebung des Punktes r_R durch eine Parabel angenähert werden:

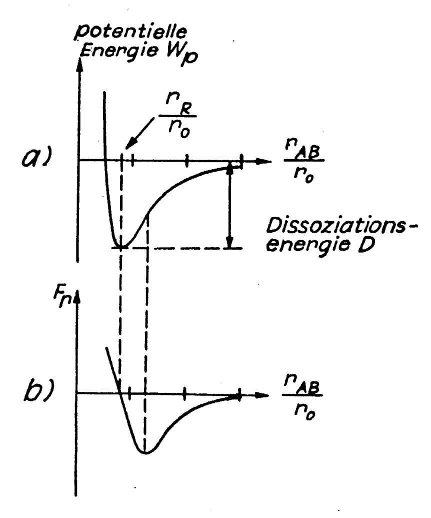


Bild 34/1
Verlauf der potentiellen Energie und der Bindungskraft in Abhängigkeit vom Abstand für ein H_2-Molekül

$$W_p = \frac{k}{2}(r - r_R)^2 + \text{const.}$$

Damit wird

$$F_r = -\frac{dW_p}{dr} = -k(r - r_R) \; .$$

Die rücktreibende Kraft entspricht dem HOOKEschen Gesetz und begründet es damit aus molekularer Sicht.

Alle Ausführungen des Abschnittes 11.3.1. bezogen sich ausschließlich auf die Bindung neutraler Atome, und zwar auf den einfachsten Fall, das Wasserstoffmolekül. Die aus der Austausch-Wechselwirkung in der geschilderten Weise resultierende Bindung wird kovalente oder homöopolare Bindung genannt.

Außer der homöopolaren Bindung gibt es noch zwei andere Arten der Bindung: die Ionenbindung und die metallische Bindung.

Die Ionenbindung ist typisch für viele Salze, z. B. NaCl.

Das positive Natriumion und das negative Chloridion ziehen einander mit der COULOMBschen Kraft an. Diese Bindungskraft beruht also auf der Unterschiedlichkeit des Vorzeichens der Ladung, der Heteropolarität. Die Ionenbindung nennt man daher auch heteropolare Bindung. Die rein heteropolare Bindung läßt sich vollständig durch die COULOMBsche Kraft beschreiben. In den meisten Fällen treten aber in den Bindungen sowohl homöopolare wie auch heteropolare Anteile auf.

Die metallische Bindung geschieht durch die Wechselwirkung der im Metall frei beweglichen Leitungselektronen mit den ionisierten Atomrümpfen. Weil die Elektronen hierbei ständig ihre Lage wechseln, sind die Kräfte der metallischen Bindung statistisch verteilt und haben daher keine Vorzugsrichtung. Lehrbrief 14 geht noch näher auf die metallische Bindung ein.

Weiter F 35/1

F 35/1 Welche Modellvorstellung ermöglicht es, die homöopolare Bindung am Beispiel des Wasserstoffs zu verstehen?

10

A 35/1 Die homöopolare Bindung im H_2-Molekül wird auf den Austausch der beiden Elektronen zwischen den Wasserstoffatomen zurückgeführt. Dieser Austausch wird im mathematischen Formalismus durch eine Linearkombination der atomaren Wellenfunktionen beschrieben. Die Berechnung der Wechselwirkungsenergie zwischen den beiden H-Atomen ergibt (Bild 33/1) eine Funktion (von zwei möglichen) mit einem Minimum. Die Lage dieses Minimums gibt den Ruheabstand zwischen den beiden Atomen im Wasserstoffmolekül an.

Weiter F 37/1

11.3.2. [20] Richtung der Bindung (Valenzrichtung)

Für die räumliche Ordnung der Bindungskräfte durch Austausch ist die räumliche Ordnung der Wellenfunktionen maßgebend. Damit erhalten wir einen entscheidenden Einfluß der Nebenquantenzahl l. Verwenden wir die Formen aus Bild 25/1, so erhalten wir unterschiedliche Möglichkeiten des Zusammenwirkens der Atome. Dies ist für Mehrelektronensysteme wichtig.

Die in Bild 36/1 dargestellten Kombinationen von s-, p- und d-Funktionen geben sogenannte σ-Bindungen, die sich durch ihre Drehbarkeit der Partner um die Bindungsachse auszeichnen. Der für das Zustandekommen der Bindung wichtige Überlappungsbereich ist schraffiert.

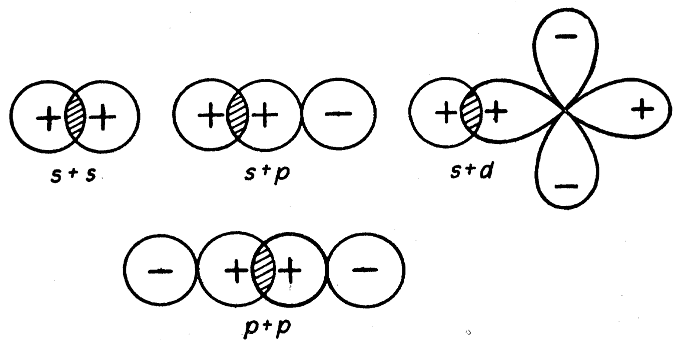


Bild 36/1
Beispiele für σ-Bindungen

Es folgen Beispiele für sogenannte π-Bindungen. Bei ihnen ist die freie Drehbarkeit (bei ausreichend tiefer Temperatur) aufgehoben.

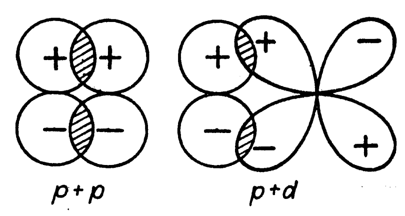


Bild 36/2
Beispiele für π-Bindungen

Auch diese Folgerungen über freie oder behinderte Drehbarkeit stimmen ausgezeichnet mit dem experimentell beobachteten Verhalten überein. Es bleibt aber noch ein Problem zu klären, nämlich die Unterschiedlichkeit der Valenzrichtungen eines Atoms in verschiedenen Bindungstypen. Ein Beispiel hierfür sind die Valenzrichtungen des Kohlenstoffatoms.

Im Äthin (Azetylen, $HC \equiv CH$, Dreifachbindung) finden wir eine lineare Anordnung; der Winkel $H-C \equiv C$ beträgt 180°.

Das Äthen (Äthylen, Doppelbindung) ist eben aufgebaut.

```
H           H
 \         /
  C   =   C
 /         \
H           H
```

Die Winkel $H - C - H$ und $H - C = C$ betragen 120°.

Methan (CH_4, Einfachbindung) besitzt tetraedrische Struktur mit einem Winkel $H - C - H$ gleich $109{,}5^{\circ}$.

Dieses Verhalten des Kohlenstoffatoms in der Natur zeigt, daß es nicht möglich ist, die Bindung mit Wellenfunktionen zu beschreiben, die sozusagen starr mit dem Atom verbunden sind und sich bei der Bindung nicht verändern.

F 37/1 Warum ist in Bild 34/1a der Betrag des Potentialminimums als Dissoziationsenergie bezeichnet?

10

A 37/1 Im Ruheabstand r_R besitzt das gebundene Atom die niedrigste potentielle Energie W_{min}. In unendlich großem Abstand ordnen wir ihm – nach Konvention – die potentielle Energie Null zu. Die Arbeit $W_{Diss} = |W_{min}|$ muß aufgebracht werden, die Atome aus dem Abstand $r = r_R$ auf $r \to \infty$ auseinanderzubringen. Bild 34/1a zeigt, daß der Potentialanstieg mit wachsendem r sehr schnell erfolgt. Die eine Dissoziation beschreibende Trennung auf großen Abstand erfordert praktisch die gleiche Arbeit wie eine Trennung auf unendlich großen Abstand. Wir können schreiben

$$D \equiv W_{Diss} = |W_{min}| \; .$$

Weiter Abschnitt 11.3.2.

Auch hier erweist sich das Konzept der Linearkombination wieder als erfolgreich: Kombiniert man die Wellenfunktionen von s- und p-Zuständen so, daß im Zustand der Bindung ein Minimum der potentiellen Energie zustande kommt, so ergeben sich Funktionsbilder, die sehr präzise zu den Winkeln für die Bindung führen, die auch in der Natur beobachtet werden. Dieses Verfahren nennt man Hybridisierung. Es ist das letzte Glied in der Kette, die Verhältnisse im atomaren und molekularen Bereich mit dem Begriffssystem und den Methoden der Wellenmechanik erfolgreich widerzuspiegeln.

In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß nicht nur die Linearkombination von Atomfunktionen die Molekülbindung darzustellen gestattet. Es ist auch möglich, Orbitale für die einem Molekül gemeinsam angehörenden Elektronen zu berechnen. Diese Methode soll hier aber nicht behandelt werden.

11.3.3. [15] Makromoleküle

Moleküle mit einer sehr großen Zahl von Atomen, die durch Hauptvalenzen (im wesentlichen homöopolar) verknüpft sind, heißen Makromoleküle, auch - weil sie aus vielen Teilchen bestehen - Polymere oder Hochpolymere.

Die Form der Makromoleküle entwickelt sich aus der in sehr vielen Fällen recht rein vorliegenden Kettenstruktur:

```
     H   H   H
     |   |   |
 H - C - C - C - ...        (Polyäthylen)
     |   |   |
     H   H   H
```

Andere Makromoleküle haben andere Seitenglieder. Die Ketten sind nicht gerade, die C-C-Bindungswinkel betragen 109,5° und entsprechen damit der Tetraederstruktur (vgl. vorangegangenen Abschnitt). Bei vorgegebenem C-C-Abstand (analog Bild 34/1a jeweils für das Potentialminimum) und Bindungswinkel (109,5°) sind im Bild 38/1 für das Atom C_C alle Lagen auf dem gestrichelt gezeichneten Kreis möglich.

Als Folge dieser Freiheit finden wir in der Natur Kettenmoleküle in Knäuelform, weil sol-

Bild 38/1
Mögliche Lagen eines hinzukommenden C-Atoms C_C

che Anordnungen mit größerer Wahrscheinlichkeit auftreten als gestreckte (Bild 39/1). Der Abstand h der Fadenenden schwankt um einen wahrscheinlichsten Wert; dieser wird als Fadenendenabstand bezeichnet (Bild 39/1).

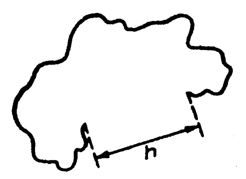


Bild 39/1
Knäuelform eines Kettenmoleküls

Eine Verformung eines solchen Knäuels kann so geschehen, daß nur die Wahrscheinlichkeit des Zustandes, nicht aber die Energie geändert wird. Nach Aufhören der mechanischen Belastung stellt sich wieder der wahrscheinlichste Zustand ein; das System kehrt zu seinen ursprünglichen Abmessungen aus Gründen der Wahrscheinlichkeit (Entropiemaximum) zurück, nicht aber aus energetischen Gründen, wie dies im Abschnitt 11.3.1. der Fall war. Eine reine Entropieelastizität kann tatsächlich bei Hochpolymeren, und zwar z. B. bei Kautschuken, beobachtet werden.

<u>Die Größe</u> der Polymerknäuel richtet sich nach

a) der Zahl der Kettenglieder (Polymerisationsgrad, relative Molekülmasse) und

b) nach dem Grade des Einknäuelns. In "schlechten" Lösungsmitteln sind die Makromoleküle stark eingeknäuelt, in "guten" Lösungsmitteln dagegen aufgeweitet.

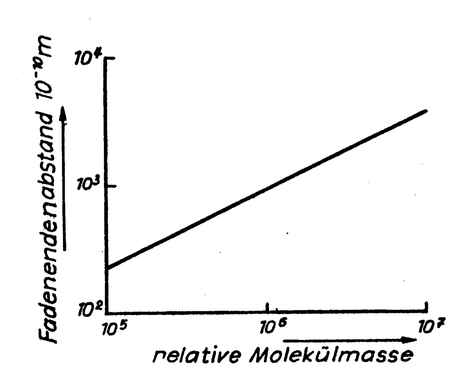


Bild 39/2
Mittlerer Abstand der Fadenenden eines Makromoleküls in Abhängigkeit von der relativen Molekülmasse

Weiter F 41/1

11.3.4. [10] Zwischenmolekulare Kräfte

Außer den Bindungskräften, welche Atome zu Molekülen zusammentreten lassen (Hauptvalenzkräfte), sind noch die sogenannten VAN-DER-WAALSschen Kräfte (Nebenvalenzkräfte) zu berücksichtigen, welche zwischen den Molekülen wirken. Auch die Nebenvalenzkräfte sind auf die Wirkung der elektrischen Ladung zurückzuführen, jedoch tritt hier die Dipolwirkung besonders in Erscheinung.

Die Verhältnisse lassen sich gut anhand des Bildes 40/1 überblicken.

Die homöopolare Bindung führt zum geringsten Abstand (hier: Atomabstand), die Potentialmulde ist sehr tief, die Bindungsenergie also sehr groß.

Die VAN-DER-WAALS-Bindung bringt sehr viel größere Abstände und damit verbunden viel kleinere Bindungsenergie. Die sogenannte Wasserstoffbrückenbindung liegt dazwischen. (Bindung eines Wasserstoffatoms des Moleküls A an z. B. ein Sauerstoffatom des Moleküls B, wie sie etwa für Wasser charakteristisch ist.)

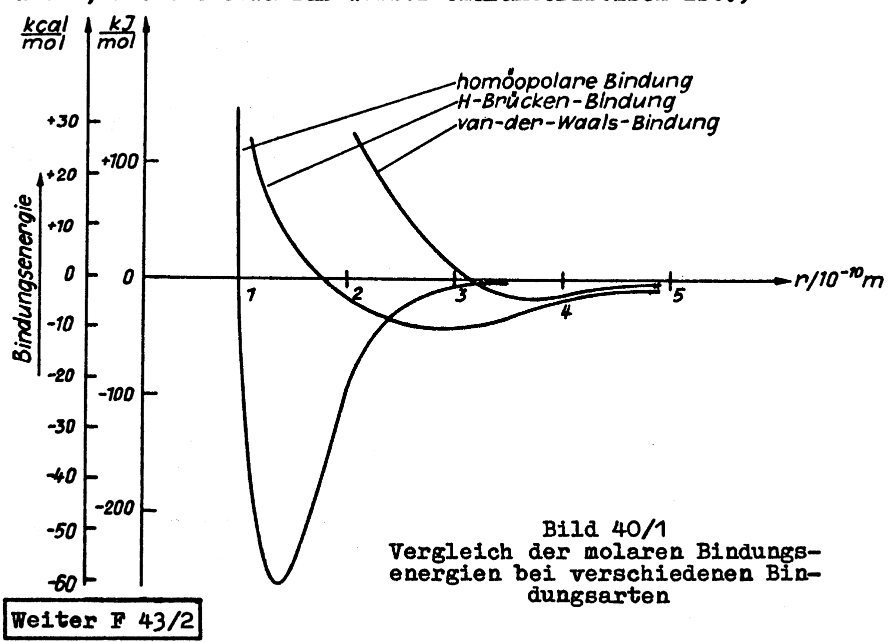


Bild 40/1
Vergleich der molaren Bindungsenergien bei verschiedenen Bindungsarten

Weiter F 43/2

F 41/1 Welche Verformungen eines C-Gerüstes, für das in Bild 38/1 ein Teil dargestellt ist, sind mit Energieänderungen verbunden, welche ausschließlich mit einer Entropieänderung?

10

A 41/1 Energieändernde Verformungen sind

a) Veränderung des Abstandes benachbarter C-Atome. (Änderung der Bindungslänge, der Atomabstand entspricht nicht dem Potentialminimum.)

b) Änderung des Winkels C_A C_B C_C (in Bild 38/1).

Dieser Winkel ist durch das Zusammenwirken der Wellenfunktionen bestimmt und führt zu einem Potentialminimum beim Tetraederwinkel.

Rein entropische Veränderungen sind zwar nur für einen größeren Verband anzugeben, wir sehen aber das Bild 38/1 als einen Teil dieses Verbandes an. Bei einer Lageänderung der C-Atome, bei der die C-C-Abstände und die Bindungswinkel beibehalten werden, ändert sich die Energie nicht; eine Lageänderung auf dem gestrichelten Kreis in Bild 38/1 kann daher zu einer rein entropischen Veränderung führen.

Weiter F 43/1

11.4. Spektren

Das Spektrum des Wasserstoffs wurde als Ausgangspunkt für die Überlegungen zum Atomaufbau in Abschnitt 11.1. dargestellt und erläutert. Folgende wichtige Gruppen von Spektren müssen aber noch behandelt werden: die Röntgenspektren, die Molekülspektren und die Spektren magnetisch beeinflußter Atome und Moleküle.

11.4.1. [35] Röntgenspektren

Röntgenstrahlung entsteht, wenn z. B. im elektrischen Felde hoch beschleunigte Elektronen (man verwendet üblicherweise Beschleunigungsspannungen zwischen 40 und 100 kV) auf ein Schwermetall (etwa Cu, W, Mo, Fe) auftreffen.
Dort werden sie gebremst. Diese Bremsung unmittelbar an der Metalloberfläche stellt eine sehr starke Beschleunigung dar. Eine beschleunigt bewegte elektrische Ladung aber strahlt nach den Gesetzen der Elektrodynamik elektromagnetische Wellen ab.
Es entsteht das kontinuierliche "Bremsspektrum".

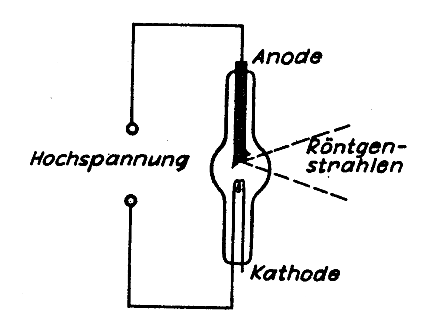


Bild 42/1
Schema einer
Glühkathoden-Röntgenröhre

Die mit sehr hoher Geschwindigkeit auf die Metallatome prallenden Elektronen vermögen aber außerdem, in die Atome einzudringen und inneren Elektronen eine so große Energie abzugeben, daß diese die Anziehung durch die Kernladung überwinden und das Atom verlassen können. Beim Quantensprung äußerer Elektronen in die entstandene Lücke entsteht ein Linienspektrum (Emissionsspektrum), welches als "charakteristisches Spektrum" bezeichnet wird.

Die innersten Elektronen (K-Schale) sind am festesten gebunden, für sie ist die Abtrennungsenergie am größten. Für die L-Schale ist die Bindung geringer.

F 43/1 a) Begründen Sie mit Hilfe von Bild 34/1b, warum ein energieelastischer Stoff nie bis zur doppelten Länge gedehnt werden kann, ohne zu zerreißen!

b) Warum gilt für ein entropieelastisches Material diese Einschränkung nicht?

10

A 43/1 a) Nach Bild 34/1 wird der maximale Betrag der elastischen Kraft bei einer Dehnung schon vor einer Verlängerung auf das Doppelte erreicht. In der Praxis ist dieser Fall gar nicht realisierbar; der Körper zerreißt viel eher, weil Fehlordnungen vorhanden sind.

b) Bei einem entropieelastischen Stoff kommt es zunächst nur zu einem Ausspannen der anfangs knäuelförmigen Moleküle. Obwohl die Zick-Zack-Form erhalten bleibt, kann der Abstand mehr als doppelt so groß wie vor der Dehnung werden. Bindungsabstände und Bindungswinkel besitzen noch die zum Minimum der Energie gehörenden Werte. Erst bei weiterer Dehnung wird die potentielle Energie geändert; dann kann es zum Zerreißen kommen, aber dann ist die Voraussetzung reiner Entropieelastizität nicht mehr gegeben.

Weiter Abschnitt 11.3.4.

F 43/2 Die Bindungsenergien

a) zweier Wasserstoffatome,

b) zweier Wasserstoffmoleküle,

c) zweier Wassermoleküle

sind verschieden groß. In welcher Reihenfolge nehmen sie ab?

10

A 43/2 Zunächst ist die Zuordnung zum Bindungstyp notwendig. Wasserstoffatome bilden durch homöopolare Bindung das Wasserstoffmolekül. Wasserstoffmoleküle werden durch VAN-DER-WAALSsche-Kräfte zwischen diesen Molekülen gebunden. Für die Kräfte zwischen Wassermolekülen ist die Wasserstoffbrückenbindung entscheidend.

Die Reihenfolge in der Richtung stärkste - mittlere - geringste Bindung ist also (vgl. Bild 40/1)

$$W_a > W_c > W_b \ .$$

Weiter Abschnitt 11.4.

Einerseits ist hier der Abstand vom Kern größer, anderseits muß auch eine abschirmende Wirkung der beiden in der K-Schale befindlichen Elektronen in Rechnung gestellt werden. Auf die Elektronen der L-Schale wirkt nicht die volle Kernladung Z e, sondern nur eine um die Abschirmzahl z verminderte Ladung (Z - z)e. Die Größe dieser Abschirmzahl wird experimentell ermittelt.

Die Frequenz der Spektrallinien hängt mit den atomaren Energieniveaus nach Gleichung (5/1) folgendermaßen zusammen:

$$h\,f = |\Delta W| \,. \tag{44/1}$$

Ganz offensichtlich sind Spektralserien zu erwarten:

1. Alle Übergänge von äußeren Schalen auf die K-Schale (K-Serie),
2. Alle Übergänge von äußeren Schalen auf die L-Schale (L-Serie)

usw.

Die maximale Energieänderung $|\Delta W|$ im Atom tritt dann auf, wenn ein Elektron aus dem äußersten Randbereich des Atoms in die K-Schale übergeht. Die geringste Energieänderung innerhalb einer Serie und damit niedrigste Frequenz tritt auf, wenn ein Elektron aus der nächst äußeren Schale nachrückt. Eine mit einem solchen Übergang verbundene Linie erhält den Index α. "K_α-Linie" heißt daher die Linie, die beim Übergang von der L-Schale auf die K-Schale entsteht. Die L_α-Linie rührt von einem Übergang $M \rightarrow L$ her. Es gelten für die Wellenzahlen:

$$\sigma_{K_\alpha} = R(Z - 1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right) \,, \tag{44/2}$$

$$\sigma_{L_\alpha} = R(Z - 7{,}4)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right) \,. \tag{44/3}$$

Hier sind bereits die Abschirmzahlen für die K-Serie (z = 1) und die L-Serie (z = 7,4) eingesetzt.

Während die optischen Spektren von Energieübergängen der Elektronen bestimmt sind, die sich auf der Außenschale befinden, werden Röntgenspektren von den kernnahen Elektronen wesentlich bestimmt.

Sie liefern deshalb Aussagen über die Atomart, ohne daß die chemische Bindung mit Nachbaratomen störend in Erscheinung tritt. Weiter: Da Röntgenspektren durch schnelle Elektronen hervorgerufen werden und die Elektronenstrahlen sich sehr scharf bündeln lassen, erlauben röntgenspektralanalytische Methoden eine örtlich sehr gut differenzierende Untersuchung von Metalloberflächen z. B. auf Verteilung beigemischter Komponenten oder von Verunreinigungen.

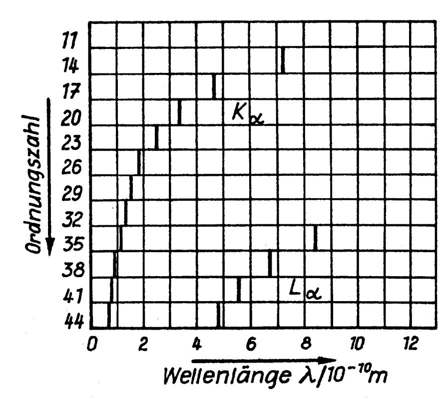


Bild 45/1
K_α- und L_α-Linien in Abhängigkeit von der Ordnungszahl

Weiter F 45/1

F 45/1 Welche kleinste Wellenlänge kann bei der Röntgenbremsstrahlung auftreten, wenn die Beschleunigungsspannung 100 kV beträgt?

10

A 45/1 Die kleinste Wellenlänge λ_{min} und damit größte Frequenz f_{max} der Röntgenstrahlung tritt auf, wenn die gesamte kinetische Energie eines Elektrons $e \cdot U$ in die Energie eines Quants übergeht:

$$h\, f_{max} = \frac{h\, c}{\lambda_{min}} = e\, U ,$$

$$\lambda_{min} = \frac{h\, c}{e\, U} .$$

Mit der angegebenen Beschleunigungsspannung erhält man

$$\lambda_{min} = 12{,}4 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{m} = 12{,}4\ \mathrm{pm} .$$

Weiter F 47/1

11.4.2. Molekülspektren

11.4.2.1. [10] Charakteristische Bereiche des Molekülspektrums

Bei Molekülen sind im allgemeinen die folgenden drei Energieanteile gequantelt:

a) der Elektronenanteil W_e.
   Dieser Anteil beruht darauf, daß die Elektronen sich im Feld der Kerne auf bestimmten Energieniveaus befinden. Die Energieniveaus der Elektronen im Molekül unterscheiden sich nicht prinzipiell, sondern nur quantitativ von den Niveaus der Atome, die das Molekül bilden. Moleküle liefern daher ebenfalls Spektrallinien, die von Elektronenübergängen zwischen diesen Niveaus herrühren. Darüber hinaus aber können Moleküle noch andere Energieniveaus besitzen.

b) der Schwingungsanteil W_{Schw}.
   Er beruht auf Schwingungen der Atome des Moleküls gegeneinander.

c) der Rotationsanteil W_{Rot}.
   Er berücksichtigt die Rotation des Moleküls um die Trägheitsachsen.

Die Gesamtenergie W eines freien Moleküls läßt sich daher folgendermaßen aufschreiben:

$$\boxed{W = W_e + W_{Schw} + W_{Rot}} \; . \qquad (46/1)$$

(In kondensierten Phasen müssen noch die inneren Wechselwirkungen zwischen Spin und Gitter, Spin und Spin und einige andere berücksichtigt werden, was jedoch hier unterbleiben soll.)

Lichtquanten können bei Übergängen zwischen Energieniveaus innerhalb eines jeden Anteils allein entstehen, aber auch bei gleichzeitigen Quantenübergängen in verschiedenen Anteilen.

Die Elektronenniveaus in Molekülen unterscheiden sich nicht in der Größenordnung von denen in Atomen. Der von Elektronenübergängen verursachte Teil des Molekülspektrums liegt daher wie die Atomspektren im sichtbaren und ultravioletten Bereich.

Der Schwingungsanteil der Molekülspektren äußert sich im nahen Infrarot (Wellenlänge etwa 1 bis 20 μm); der Rotationsanteil dokumentiert sich in reiner Form im fernen Infrarot, die Größenordnung der Wellenlänge beträgt hierfür 10^2 μm.

Wir betrachten auch weiterhin voneinander isolierte Moleküle, etwa in einem Gase, und beginnen mit den Übergängen zwischen den niedrigsten Energieniveaus, den Rotationsniveaus.

F 47/1 Bei der röntgenspektrometrischen Untersuchung einer Substanz wird eine K_α-Linie mit $\lambda = 7{,}1 \cdot 10^{-10}$ m beobachtet. Welches Element ist hiernach in der Substanz enthalten?
(Man rechne mit $R \approx R_\infty$!)

15

A 47/1 Aus der Serienformel (44/2) folgt

$$\sigma_{K_\alpha} = \frac{1}{\lambda_{K_\alpha}} = R_\infty (Z - 1)^2 \cdot \frac{3}{4} .$$

Damit findet man die Ordnungszahl des unbekannten Elements:

$$Z = 1 + \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{1}{\lambda_{K_\alpha} R_\infty}} = 14 .$$

Somit handelt es sich um Silizium.

Weiter Abschnitt 11.4.2.

11.4.2.2. [25] Das Rotationspektrum

Daß bei Zimmertemperatur die Rotation der Moleküle angeregt ist, ergibt sich aus der spezifischen Wärmekapazität von Molekülgasen.

Die Rotation eines Moleküls möge zunächst durch den Drehimpuls $\vec{L}$ beschrieben werden. Er muß gequantelt sein; die Rotationsquantenzahl sei J. Dann gilt (mit Θ = Trägheitsmoment des Moleküls und mit Verwendung der wellenmechanisch begründeten Formulierung des Quantenzahleinflusses)

$$L = \Theta\omega = \frac{h}{2\pi}\sqrt{J(J + 1)} \; . \qquad (48/1)$$

Als Rotationsenergie ist dann zu setzen

$$W_{Rot} = \frac{\Theta\omega^2}{2} = \frac{L^2}{2\Theta} = \frac{h^2}{8\pi^2\,\Theta}\,J(J + 1) \; . \qquad (48/2)$$

Infolgedessen besitzen die Spektrallinien für die bei Absorption stattfindenden Rotationsübergänge $J \rightarrow J + 1$ die Frequenzen

$$f_{Rot} = \frac{\Delta W_{Rot}}{h} = \frac{h}{4\pi^2\,\Theta}\,(J + 1) \; . \qquad (48/3)$$

Aus den Rotationslinien kann daher das Trägheitsmoment Θ des Moleküls ermittelt werden. Für HCl ergibt sich experimentell (siehe Bild 49/1):

$$f_{Rot_{HCl}} \approx 6 \cdot 10^{11}\ s^{-1} \; .$$

Mit J = 0 folgt daraus $\Theta = 2{,}79 \cdot 10^{-47}$ kg $\cdot$ m^2, und dies entspricht einem Abstand zwischen H- und Cl-Atom von $1{,}29 \cdot 10^{-10}$ m. (Der Radius des Cl-Ions in Kristallen wurde dagegen zu etwa $1{,}88 \cdot 10^{-10}$ m ermittelt.)

Der Frequenz $6 \cdot 10^{11}\ s^{-1}$ entspricht eine Wellenlänge von 0,5 mm = 500 μm. Die Rotationslinien liegen im fernen Infrarot und reichen bis in das Mikrowellengebiet hinein.

Bild 49/1 zeigt schematisch, wie die Rotationslinien im fernen Infrarot erscheinen. Sie liegen bezüglich der Frequenz äquidistant.

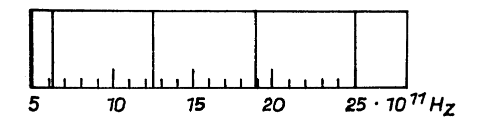


Bild 49/1
Schema des Rotationspektrums gasförmigen Chlorwasserstoffs

Weiter F 49/1

11.4.2.3. [25] Das Schwingungsspektrum

Schwingungen der Atome gegeneinander treten auf, weil die Atome quasielastisch aneinander gebunden sind. Klassisch würde sich als Schwingungseigenfrequenz f für eine gefedert (Federkonstante c) aufgehängte Masse m ergeben:

$$f = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{c}{m}} \; . \qquad (49/1)$$

Im Molekül muß die Schwingungsenergie gequantelt sein, es treten Schwingungsquantenzahlen v auf. Die Berechnung liefert als Form, in der die Schwingungsquantenzahl eingeht, überraschend $(v + \frac{1}{2})$. Während alle anderen Quantenzustände zur Energie Null führen, wenn die Quantenzahl Null wird, z. B. bei $l(l + 1)$ oder $J(J + 1)$, gilt dies für die Schwingung nicht. Man muß daher annehmen, daß im Molekül auch bei T = 0 eine Grundschwingungsenergie erhalten bleibt ("Nullpunktsenergie" des harmonischen Oszillators).

F 49/1 Für den Frequenzunterschied benachbarter Linien im Rotationsspektrum des HCl entnimmt man aus Bild 49/1 $\Delta f_{Rot} \approx 6 \cdot 10^{11}\ s^{-1}$.
Berechnen Sie hieraus mit Hilfe von Gl. (48/3) das Trägheitsmoment des HCl-Moleküls!

15

A 49/1 Da sich von Linie zu Linie die Rotationsquantenzahl um 1 ändert, folgt aus Gl. (48/3)

$$\Delta f_{Rot} = \frac{h}{4\pi^2\,\Theta} \; .$$

Damit findet man

$$\Theta = \frac{h}{4\pi^2\,\Delta f_{Rot}} \; ,$$

$$\Theta = 2{,}8 \cdot 10^{-47}\ kg \cdot m^2 \; .$$

Weiter Abschnitt 11.4.2.3.

Praktisch wichtig ist, daß aus der Schwingungsfrequenz über die "Federkonstante", sie heißt im Molekül "Kraftkonstante", der Bindung Aussagen gemacht werden können.

Die Energieniveaus der Molekülschwingungen liegen bedeutend höher als die der Rotation. Die Schwingungen sind daher bei Zimmertemperatur thermisch wenig oder gar nicht (gelegentlich nur durch seltene, sehr energiereiche Stöße, wie sie nach der MAXWELL-BOLTZMANNschen Geschwindigkeitsverteilung auch auftreten können) angeregt. Die Wellenlängen des Schwingungsspektrums findet man etwa zwischen 1 μm und 20 μm.

In größeren Molekülen können ganze Atomgruppen gegeneinander schwingen und damit im Spektrum identifiziert werden. Da die Kraftkonstante als ein Ergebnis der molekularen Bindungskräfte von der Orbitalstruktur abhängt, haben die Änderungen der Elektronenanordnung im Molekül auch Einfluß auf das Spektrum.

Als Beispiel wählen wir wieder das HCl-Molekül. In erster Näherung bleibt das gegenüber dem Proton 35mal schwerere Chloridion in Ruhe, während das Proton schwingt (Bild 50/1).



Bild 50/1
Schema für die Schwingung im HCl-Molekül

Das experimentell aufgenommene Spektrum des HCl-Moleküls gibt nicht nur die der Gleichung (49/1) entsprechende Frequenz, sondern eine Vielzahl eng benachbarter Linien (Bild 50/2) wieder.

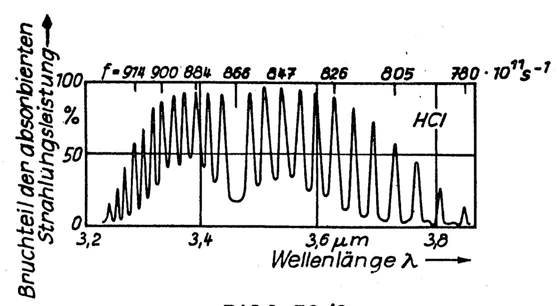


Bild 50/2
Spektrum von HCl-Gas im nahen Infrarot

Durch Übergänge zwischen Energieniveaus der Molekülschwingungen, bei denen Ausgangs- und Endniveaus des Überganges verschiedene Rotationsquantenzahlen besitzen, spalten die einzelnen Schwingungsniveaus in viele Linien auf, deren Abstand voneinander den Rotationsquantenübergängen entspricht. Das Schwingungsspektrum wird durch diese Kombination zum Rotationsschwingungsspektrum. Auch die Elektronenniveaus werden durch Molekülschwingung und Molekülrotation aufgespalten. Molekülspektren erweisen sich daher als äußerst linienreich, wobei die einzelnen Linien häufig so nahe beieinander liegen, daß sie spektroskopisch nicht mehr getrennt werden können. Aus den Linien im Atomspektrum werden die "Banden" im Molekülspektrum.

Weiter F 51/1

F 51/1 Warum sind Molekülspektren linienreicher als Atomspektren?

5

A 51/1 Spektren sind Äußerungsformen von Übergängen zwischen Energieniveaus in gebundenen Systemen (Atomen, Molekülen, Festkörpern ...). Je mehr Energieniveaus vorliegen, um so mehr Übergänge sind zu erwarten, um so mehr Linien wird also das Spektrum besitzen. Ein Atom besitzt Energieniveaus nur bezüglich seiner Elektronen. Molekülen dagegen sind Energieniveaus auch für Schwingungen der Atome gegeneinander und für das gesamte Molekül zuzuordnen. Daher sind Molekülspektren grundsätzlich linienreicher als Atomspektren.

Weiter F 53/1

11.4.3. [25] Spektren magnetisch beeinflußter Elementarstrahler

Unter dem Wort "Elementarstrahler" wollen wir Atome oder Moleküle verstehen. Der magnetische Einfluß soll durch ein äußeres magnetisches Feld verwirklicht werden.

Wenn keine äußeren Felder auf das Atom einwirken, so besteht für das Atom kein Grund, sich auszurichten. In allen Lagen besitzt das Atom die gleiche Energie. Da im Felde ein Atom jedoch (2l + 1) verschiedene Einstellungen einnehmen kann, nennt man den Zustand des Atoms ohne Feld, also ohne Richtungsquantelung (Abschnitt 11.1.7.), (2l + 1)fach entartet.

Den durch die Spinquantenzahl s und durch die Nebenquantenzahl l (wenn $l \neq 0$) gegebenen mechanischen Drehimpulsen müssen auch magnetische Momente $\vec{m}$ zugeordnet werden. Das Drehmoment $\vec{M}$, das ein magnetisches Moment $\vec{m}$ in einem Feld mit der magnetischen Induktion $\vec{B}$ erfährt, ist gegeben durch

$$\vec{M} = \vec{m} \times \frac{\vec{B}}{\mu_0} \; . \qquad (52/1)$$

Die potentielle Energie des magnetischen Moments im Magnetfeld wurde bereits auf S. 15 angegeben:

$$W_p = - \vec{m} \cdot \frac{\vec{B}}{\mu_0} \; . \qquad (52/2)$$

Sie wird Null, wenn $\vec{m}$ und $\vec{B}$ aufeinander senkrecht stehen. Die Richtungsquantelung läßt nur bestimmte Projektionen des Drehimpulses $\vec{L}^{(J)}$ auf die Feldrichtung zu. Das mit dem mechanischen Gesamtdrehimpuls eines Mehrelektronensystems (Quantenzahl J) verknüpfte magnetische Moment wird sich in (2J + 1) verschiedene Lagen einstellen können, die alle verschiedene Energie besitzen. Diese Verschiedenheit der Energie rührt demnach ausschließlich von der Wirkung des äußeren magnetischen Feldes auf das atomare bzw. molekulare magnetische Moment her. Im Magnetfeld entstehen also durch die Richtungsquantelung mehr Energieniveaus als ohne Feld. Oder anders ausgedrückt: Die im Magnetfeld zu verschiedenen Energien führenden (2J + 1) möglichen Richtungseinstellungen des magnetischen Moments "entarten" bei Wegfall des Feldes zu einem einzigen Energieniveau.

Infolge der Aufspaltung der Energieniveaus im Magnetfeld treten neue Spektrallinien auf (ZEEMAN-Effekt). Da die Energie des magnetischen Moments im Feld nach Gleichung (52/2) sowohl von der Größe des Dipolmoments wie auch von der magnetischen Feldstärke abhängt, liefern die im Magnetfeld aufgenommenen Spektren Aussagen über die elementaren Dipolmomente und die Magnetfelder.

Bild 53/1
Beispiel für die Aufspaltung von Energieniveaus in zwei durch Feldeinwirkung

Als elementare magnetische Momente kommen die der Elektronenhülle und die der Atomkerne in Betracht, wobei die Kernmomente proportional dem Verhältnis Elektronenmasse/Kernmasse kleiner sind. Die Aussage über

F 53/1 Welche Aussagen über Moleküldaten lassen sich aus den Spektren gewinnen? (Es sollen nur die bereits besprochenen Grunddaten genannt werden.)

5

A 53/1 Aus dem Rotationsspektrum läßt sich das Trägheitsmoment ermitteln, aus dem Schwingungsspektrum die Kraftkonstante.
(Aus diesen Größen lassen sich weitere Schlußfolgerungen auf Moleküldaten ziehen. Außerdem sind in Linienbreite, Linienform und Intensität noch wichtige weitere Informationen enthalten.)

Weiter F 53/2

F 53/2 Bei höheren Rotationsquantenzahlen, also größerer Rotationsenergie, kommt es zu einer Streckung des rotierenden Moleküls. Welche Auswirkung auf die Frequenz der Linien des Rotationsspektrum erwarten Sie?

5

A 53/2 Bei der Streckung wird das Trägheitsmoment um die Rotationsachse größer, daher verkleinert sich nach Gleichung (48/3) die Frequenz der Rotationslinien.

Weiter F 55/1

die Magnetfelder scheint zunächst elementar und überflüssig, sie ist es aber keineswegs, denn sie gilt für die Größe des Magnetfeldes am Ort des atomaren Dipols. Dieses Feld stimmt nicht mit dem vom Experimentiermagneten gelieferten Feld überein, denn es wirken zusätzlich

a) der abschirmende (diamagnetische) Einfluß aller Elektronen ohne oder mit einander kompensierendem Drehimpuls,
b) die magnetischen Felder der Nachbaratome.

Spektraluntersuchungen im Magnetfeld besitzen daher heute eine sehr große Bedeutung. Sie werden meistens nach den Methoden der magnetischen Resonanz durchgeführt. Hierunter ist folgendes zu verstehen:
Der Übergang zwischen zwei vom Magnetfeld hervorgerufenen Niveaus entspricht einer Frequenz nach der Beziehung

$$\Delta W_{magn} = h\, f \, . \qquad (54/1)$$

Strahlt man von außen in geeigneter Weise eine Frequenz dieser Größe zusätzlich ein, so kommt es zu Resonanzerscheinungen. Wenn es sich bei den Untersuchungen um Übergänge der magnetischen Kernmomente handelt, sprechen wir von "magnetischer Kernresonanz" (häufig nach dem anglo-amerikanischen Sprachgebrauch mit NMR, nuclear-magnetic-resonance, bezeichnet), während die Resonanzerscheinungen bei Spinmomentübergängen "paramagnetische Elektronenresonanz" heißen (oder ESR, electron-spin-resonance). Die Kernresonanzuntersuchungen werden üblicherweise im Hochfrequenzgebiet (meist bei 40 bis 100 MHz) durchgeführt, während die Elektronenresonanzuntersuchungen, dem viel größeren Dipolmoment entsprechend, im Mikrowellengebiet (Größenordnung 10^4 MHz) erfolgen. Die Dipolmomente sind jeweils durch das untersuchte System vorgegeben. Durch die Wahl der magnetischen Induktion $\vec{B}$ kann nach Gleichung (52/2) die Lage der Energieniveaus und damit die Frequenz des Überganges in den gewünschten Bereich gelegt werden. Solche Resonanzmethoden haben u. a. große Bedeutung für die Untersuchung von Werkstoffen, insbesondere Hochpolymeren, und von Oberflächenschichten erlangt.

Weiter F 57/1

F 55/1 Die Größe r_R ist als Ruheabstand definiert. Stellen Sie im Energiebild 34/1a die Wirkung einer thermisch verursachten Schwingung des Atoms 2 gegenüber einem im Koordinatenursprung ruhenden Atom 1 für folgende Fälle dar:

a) Schwingung bei tiefer Temperatur,

b) kurz unterhalb der zur Dissoziation führenden Temperatur!

c) Erkennen Sie einen Zusammenhang mit der thermischen Ausdehnung?

15

A 55/1 a) Ruht das Atom 2 gegenüber dem Atom 1 im Abstand r_R, so besitzt das Molekül die potentielle Energie W_{min} (Bild 55/1). Schwingt das Atom 2 infolge thermischer Anregung um die Ruhelage, so kommt eine kinetische Energie dazu. Die Gesamtenergie des Moleküls ist damit größer, bei tiefen Temperaturen z. B. W_1. Die Differenz $W_1 - W_{min}$ ist dabei die maximale kinetische Energie. Beim Ausschwingen des Atoms 2 aus der Ruhelage verwandelt sich entsprechend der ansteigenden Potentialkurve kinetische Energie in potentielle. In den Abständen r_1 und r_1' ruht das Atom momentan und schwingt dann zurück.

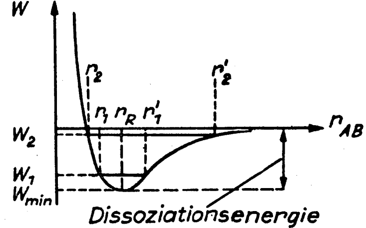


Bild 55/1
Skizze zu A 55/1

b) Bei höheren Temperaturen ist die Gesamtenergie z. B. W_2. Das Atom schwingt zwischen den Abständen r_2 und r_2'.

c) Da die Potentialkurve unsymmetrisch ist, schwingt bei größerer Energie das Atom gegenüber der Ruhelage wesentlich weiter nach außen als nach innen. Es befindet sich folglich im zeitlichen Mittel weiter vom Atom 1 entfernt. Die Schwingung begründet damit die Ausdehnung bei Erwärmung.

Weiter Abschnitt 11.4.3.

11.4.4. [20] Induzierte Emission, Laser

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde für die Emission von Spektrallinien stets von folgendem Mechanismus ausgegangen: Durch Anregung von außen (z. B. Elektronenstoß, Stoß eines Nachbaratoms auf Grund der thermischen Bewegung, Lichteinstrahlung mit zur Anregung ausreichender Photonenenergie) gelangt ein Atom in einen angeregten Zustand. Von dort "fällt" es nach gewisser Zeit (Größenordnung 10^{-8} s) von selbst, spontan, in den alten Zustand zurück und sendet dabei Licht aus. Dies bezeichnet man als "spontane Emission". Die Rückkehr kann aber auch durch Einstrahlung der zum Übergang gehörenden Frequenz induziert (stimuliert) werden. Dies ist die "induzierte Emission" ("stimulated emission of radiation"). Auf diesem Effekt beruht das Laserprinzip (Light amplification by stimulated emission of radiation, Lichtverstärker durch induzierte Emission). Mit Hilfe dieses Effektes ist die Emission über den ganzen Strahlerquerschnitt und während großer Zeitabschnitte kohärenten Lichtes möglich. Bild 56/1 gibt eine mögliche Anordnung für einen Festkörperlaser.

In einem Rubinstab (Al_2O_3 mit etwa 0,1 % Cr^{3+}-Ionen, Einkristall, erster Laser von MAIMAN 1960) möge ein Atom spontan emittieren. Die dabei entstehende Lichtwelle wird zwischen gut reflektierenden Spiegeln vielfach hin und her geworfen. Wurde der Spiegelabstand geeignet gewählt, so bildet sich eine stehende Welle aus. Unter dem Einfluß dieser Welle emittieren die Atome, die sich in einem bestimmten Anregungszustand befinden (induzierte Emission), in Phase mit der stehenden Lichtwelle und verstärken diese; das entstehende Licht ist über den ganzen Strahler kohärent.

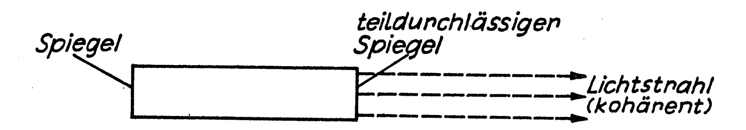


Bild 56/1
Schema einer Anordnung für Festkörperlaser

F 57/1 Ein Atom mit dem magnetischen Moment $|\vec{m}| = \mu_0 \mu_B$ (s. Abschnitt 11.1.6.) befinde sich in einem Magnetfeld der Induktion $B = 2 \frac{V\,s}{m^2} = 2\ T$.

a) Um welchen Betrag ändert sich die potentielle Energie dieses Atoms bei einer Drehung aus der Stellung $\vec{m}$ senkrecht $\vec{B}$ in die Stellung $\vec{m}$ parallel $\vec{B}$?

b) Vergleichen Sie diese Energie W_{magn} mit der Energie W_{therm}, die ein Atom auf Grund der Wärmebewegung bei Zimmertemperatur besitzt ($W_{therm} \approx 4 \cdot 10^{-21}$ J).

15

A 57/1 W_{magn} ist nach Gl. (52/2) gegeben durch

$$W_{magn} = -\vec{m} \cdot \frac{\vec{B}}{\mu_0} = -\vec{\mu}_B \cdot \vec{B} = -\mu_B \cdot B \cdot \cos\varphi \;.$$

a) In der Stellung $\vec{m}$ senkrecht $\vec{B}$ ($\varphi = 90^\circ$) ist daher die Energie Null, in Parallelstellung ($\varphi = 0^\circ$)

$$W_{magn} = -9{,}273 \cdot 10^{-24}\ J \cdot T^{-1} \cdot 2\ T \approx -2 \cdot 10^{-23}\ J \;.$$

b) Der Betrag von W_{therm} ist etwa 200mal größer als der von W_{magn}! (Dabei ist zu beachten, daß eine Induktion B = 2 T bereits recht groß ist.)

Weiter F 57/2

F 57/2 Warum gibt es für Zustände mit der Quantenzahl J = 0 keine Aufspaltung im Magnetfeld?

5

A 57/2 J = 0 heißt, daß der Gesamtdrehimpuls, also auch das gesamte magnetische Moment, Null sind. Es liegt kein magnetischer Dipol vor, infolgedessen auch keine Energieniveauaufspaltung.

Weiter Abschnitt 11.4.4.

Die Übergangsprozesse in einem Rubinlaser werden eingeleitet, indem man Licht großer Intensität und ausreichend hoher Photonenenergie für den Übergang der Chromionen aus dem Grundzustand (Energie W_1) in den angeregten Zustand der Energie W_3 einstrahlt ("Pump"-Vorgang). Durch einen hier nicht zu behandelnden Wechselwirkungsprozeß mit dem Rubingitter gehen die Ionen aus dem Zustand der Energie W_3 relativ schnell in einen anderen Zustand über, dem die Energie W_2 entspricht. In diesem Zustand verweilen die Chromionen länger, weil die Wahrscheinlichkeit für den Übergang von W_2 ins Grundniveau W_1 relativ klein ist. (Die Gründe dafür sollen hier nicht erörtert werden.)

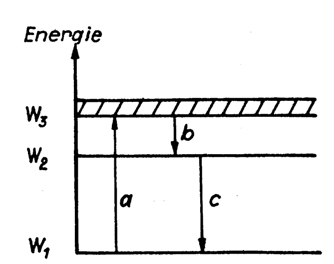


Bild 58/1
Übergangsschema für einen Rubinlaser
a) "Pumpen"
b) spontane Emission, Übergang schnell
c) induzierte Emission, Laserbetrieb, $\lambda = 694{,}3$ nm

Während sich im thermischen Gleichgewicht mehr Chromionen im Grundzustand (W_1) befinden als im Zustand mit der Energie W_2, wird durch die primäre Lichteinstrahlung (das "Pumpen") das Verhältnis der Besetzungszahlen umgekehrt.

Tritt nun an irgendeiner Stelle des Rubins ein spontaner Übergang von W_2 nach W_1 ein, so kann dieser bei einer Vielzahl anderer sich im Zustand W_2 befindender Chromionen Emission induzieren. Mit dem ersten spontanen Emissionsakt beginnt ein lawinenartiges Anschwellen der Zahl induzierter Emissionsakte. Dies ist der Laservorgang. Er führt zur Entleerung des Niveaus W_2, der Emissionsvorgang bricht ab.

Experimentell wird daher ein Laserimpuls beobachtet. Nach erneutem Pumpen wiederholt sich der Vorgang, es ergibt sich eine Folge von Laserimpulsen.

Außer Rubinlasern gibt es noch mehrere - zum gleichen Typ zählende - Laserarten, z. B. Neodymlaser. Andere Lasertypen sind die Halbleiterlaser und schließlich die Gaslaser, die normalerweise im kontinuierlichen Betrieb arbeiten.

Folgende besondere Wirkungen können durch den Laser erzielt werden:

1. extreme Bündelungsschärfe des Strahles (wegen seiner Kohärenz). Ein von der Erde auf den Mond gerichteter Laserstrahl beleuchtet dort nur eine Fläche von etwa 1 km Durchmesser.
2. Im Impulsbetrieb wurden von Lasern bereits Leistungen von über 10^9 W erreicht. Dies bedeutet u. a. enorm hohe elektrische Feldstärken im getroffenen Material. Die Folgen sind Nichtlinearitäten in der dielektrischen Polarisation und sehr starke, örtlich eng umgrenzte Wärmewirkung. Die Nichtlinearitäten können z. B. zur Veränderung der Lichtfrequenz verwendet werden oder auch zur Herstellung von Impulsen außerordentlich kleiner Dauer (10^{-12} s), mit denen sich wiederum extrem kurzzeitig wirkende Schalter verwirklichen lassen.
3. sehr geringe Linienbreite (Faktor der Verschmälerung 10^{-3} bis 10^{-6} gegenüber klassisch erzeugten Spektrallinien). Dieser Effekt kommt zustande durch die Vielfachinterferenz in der als Resonator wirkenden optischen Einrichtung.

Weiter F 59/1

F 59/1 Zum Betrieb von Gaslasern wird im Laserresonator eine elektrische Gasentladung erzeugt und aufrechterhalten. Welchen Zweck mag sie haben?

5

A 59/1 Alle Laser benötigen zunächst eine gewisse Energiezufuhr, um die Atome anzuregen, sie auf ein energiereiches Niveau zu heben. Man nennt diesen Vorgang "Pumpen". Beim Rubinlaser wurde die Pumpenergie einer außerhalb des Resonators angeordneten Gasentladung entnommen. Beim Gaslaser kann die Pumpenergie durch die Entladung im Lasergas selbst erzeugt werden. Die Entladungsenergie wird von der äußeren Spannungsquelle geliefert.

Weiter F 60/1

F 60/1 Laserstrahlen lassen sich durch Linsen oder Spiegel sehr gut auf einen sehr kleinen Querschnitt konzentrieren. Dadurch wird eine außerordentlich hohe Energiekonzentration erreicht. Auch Elektronenstrahlen lassen sich gut fokussieren und in der Technologie mikro-miniaturisierter Bauelemente nutzen. Welcher Unterschied zwischen Elektronen- und Laserstrahlen besteht in bezug auf die Möglichkeit maximaler Konzentration?

5

A 60/1 Elektronen tragen alle gleiche negative Ladungen. Diese stoßen einander um so stärker ab, je mehr sie durch die Strahlkonzentration einander genähert werden. Dieser einer extremen Konzentration entgegenwirkende Effekt entfällt für Laserstrahlen, denn Photonen stoßen einander nicht ab.

INHALTSVERZEICHNIS